N° D'ORDRE
119

ANNÉE 1960

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Pierre ESCOFFIER

Ingénieur E. S. C. I. L.
Licencié ès sciences
Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE ET THERMOMAGNÉTIQUE DE QUELQUES SELS NEUTRES ET BASIQUES DE CUIVRE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 28 Octobre 1960 devant la Commission d'Examen

MM. COURTY..... *Président*

GAUME..... } *Membres du Jury*
GAUTHIER J. }

N° D'ORDRE
119

ANNÉE 1960

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Pierre ESCOFFIER

Ingénieur E. S. C. I. L.
Licencié ès sciences
Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE ET THERMOMAGNÉTIQUE DE QUELQUES SELS NEUTRES ET BASIQUES DE CUIVRE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 28 Octobre 1960 devant la Commission d'Examen

MM. COURTY..... *Président*

GAUME..... } *Membres du Jury*
GAUTHIER J. }

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON
DOUIN
MOUSSA

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN
de LARAMBERGUE
DOEUVRE
SOLLAUD
MENTZER
MOUSSA

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. PRETTRE

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DOUIN	Botanique
GAUTHIER H.	Géologie
DEJARDIN	Physique générale
EYRAUD Henri	Calcul différentiel et intégral
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-physique
KÜHNER	Microbiologie et Mycologie
CORDIER	Physiologie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD René	Physique industrielle
DUFAY	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
VIRET	Géologie
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
BRACONNIER	Mathématiques
CUEILLERON	Chimie
EYRAUD Charles	Chimie minérale
BOUTILLIER	Minéralogie
BOIDIN	Botanique
JAFFARD	Mathématiques
MESNARD	Physique
GIGOUT	Géologie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
GRANDMONTAGNE	Physique

Maîtres de Conférences

MM.	TEICHNER	Chimie industrielle
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	PISTOULET	Physique générale
	GAUME	Physique
	PACHECO	Chimie biologique
	PAVANS DE CECCATY	Zoologie
	MERLIN	Chimie M.P.C.
	PHILBERT	Physique nucléaire
	PERES	Physiologie
	LAFORGUE	Physique
	BERSILLON	Physiologie végétale S.P.C.N.
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	DAVID Louis	Géologie
	GAUTHIER Jean	Chimie
	CHENEVOY	Géologie appliquée
Mlle	MAITROT	Physique

Maîtres de Conférences Adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Chargés de Cours Complémentaires

Mme	FIASSON	Zoologie
MM.	PENNANEAC'H	Mathématiques générales
	BERNARD Roger	Physique
	COTILLON	Géologie appliquée
	STRIFFLING	Météorologie et Physique du Globe
	MAZENOT	Géologie - Agrégation
	MURET	Botanique - Agrégation
	FIASSON	Zoologie - Agrégation
	TRANCHAT	Physique-Chimie Agrégation
	SALLES	Mathématiques
	PERNOUX	Physique
	EYRAUD Y.	Physique
	BENE	Physique

Secrétaire

M. BURNET

A Monsieur Clément COURTY

Professeur de Chimie-Physique à la Faculté des Sciences de Lyon

En témoignage de mon respect et de ma gratitude

A mes Parents

En témoignage de ma reconnaissance

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550014_0012

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de la Chaire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Lyon sous la direction de Monsieur le Professeur C. COURTY. Qu'il nous permette de lui exprimer notre profonde gratitude pour les conseils qu'il nous a donnés et l'intérêt constant qu'il a montré pour notre travail. Nous ne saurions en particulier trop le remercier, pour le calcul du diamagnétisme sous-jacent de nombreux ions, ainsi que nous le verrons au Chapitre IV de la deuxième partie.

Nous adresserons également tous nos remerciements à Monsieur J. GAUTHIER, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon pour les directives qu'il nous a constamment prodiguées, tant dans la partie chimique que physique de notre travail.

Que Monsieur le Professeur C. COURTY, pour avoir bien voulu présider notre jury de thèse, que Messieurs F. GAUME et J. GAUTHIER, pour avoir bien voulu faire partie de ce jury, trouvent ici l'expression de notre gratitude.

Que Monsieur F. GAUME, pour nous avoir suggéré d'étudier à très basse température le phénomène particulier présenté par le chlorure 1.3.0 , que MM. R.G. PAUTHENET et J. COHEN, de l'Institut Fourier de Grenoble, pour nous en avoir permis la réalisation, soient chaleureusement remerciés.

Nous sommes reconnaissant à Mademoiselle P. BERTHIER et à Monsieur J. de BECDELIEVRE, tous deux Chefs de Travaux à la Faculté des Sciences de Lyon, pour leur mise au point de l'appareil à rayons X.

Qu'il me soit enfin permis de remercier Monsieur J. BARNAUD, Agent-technique au Laboratoire de la Chaire de Chimie-Physique, pour l'aide qu'il nous a apportée dans la réalisation mécanique de nombreux appareillages accessoires.

INTRODUCTION

Le cuivre et certains de ses dérivés étaient déjà connus dans la plus haute antiquité. A la fin du 18ème siècle, on avait reconnu la nature exacte de certains sels neutres, comme le sulfate pentahydraté (vitriol bleu). Enfin au début du 19ème siècle Proust introduisait la notion de sel basique. Depuis lors, de très nombreux sels neutres et basiques ont été préparés. Le cuivre s'est en effet révélé parmi les métaux comme un de ceux qui donnent le plus de combinaisons.

Le pourcentage de cuivre à l'intérieur d'un composé, où le cuivre se trouve être le seul cation, peut donc varier dans de grandes proportions. On peut penser que plus le composé comporte de cuivre, plus il donne lieu facilement à des liaisons cuivre-cuivre. De même on peut se demander si, dans la formule d'un sel basique il préexiste certaines entités chimiques comme, par exemple, la molécule de sel neutre, d'hydroxyde ou d'oxyde cuivrique. Les études thermomagnétique et thermogravimétrique permettent parfois, comme nous le verrons dans la suite de ce travail, de répondre à ces questions.

La notation utilisée dans notre travail pour représenter un sel de cuivre neutre ou basique est celle préconisée par J. GAUTHIER (2). Elle consiste à attribuer à chaque sel trois indices x.y.z. La valeur et l'ordre de ces indices définissent pour un anion donné un sel de cuivre et un seul.

x sera le nombre de molécules de sel neutre
y " " " d'hydroxyde
z " " " d'eau

Nous dirons, par exemple, pour $Cu(NO_3)_2$, 3 H_2O nitrate 1.0.3 pour $CuCl_2$, 3 $Cu(OH)_2$ chlorure 1.3.0, et pour $CuSO_4$, CuO sulfate $1.1.\bar{1}$.

On remarque dans le dernier exemple un indice z négatif (on écrira en effet $\bar{z}$ plutôt que - z). Le composé $CuSO_4$, CuO peut en effet s'écrire $CuSO_4$, $Cu(OH)_2$, $-H_2O$ c'est à dire $1.1.\bar{1}$.

Cette notation n'est pas simplement d'une grande utilité pratique. Il semble, comme l'a fait remarquer J. GAUTHIER (2) que ce soit celle qui, parmi les différentes notations, serre de plus près la réalité chimique.

Notre travail a comporté deux parties : l'une consacrée à la préparation, au dosage et à la thermolyse des divers composés, l'autre à leur étude thermomagnétique. Nous avons cherché à rendre notre étude homogène quant à la précision ; c'est-à-dire que nous nous sommes toujours efforcé d'obtenir dans la préparation des divers composés comme dans leur étude physique une précision de l'ordre de 1 %. Notre balance magnétique n'a aucunement la prétention de rivaliser avec les merveilleux instruments mis au point par certains chercheurs, ne serait-ce qu'à cause du domaine limité de température (80°K - 300°K) dans lequel elle permet de travailler. Par contre, dans les dosages, nous nous sommes attachés, et cela pour tous les composés étudiés, à obtenir un rapport cuivre/anion stoechiométrique alors que de nombreux auteurs se contentent le plus souvent du seul dosage du cuivre.

PREMIERE PARTIE

PREPARATION ET THERMOGRAVIMETRIE

-=-=-=-

CHAPITRE I - Généralités

Les préparations des divers composés étudiés dans ce travail ne présentent que peu de rapports entre elles. La préparation de chaque sel sera donc minutieusement décrite dans les chapitres II à VII. Il nous a semblé nécessaire de signaler les moindres détails. En effet, la reproductibilité d'une expérience est très souvent liée à un seul d'entre eux (température, durée, agitation, concentration, etc...). Nous en avons eu la preuve lors des difficultés rencontrées quand nous avons voulu reproduire des préparations insuffisamment décrites par leurs auteurs.

Le dosage du cuivre a été effectué par électrolyse en milieu sulfurique (10 cm^3 d'acide concentré) et nitrique (2 cm^3 d'acide concentré) dilués (200 cm^3 d'eau). A l'exclusion des sulfates, nitrates et carbonates, il a fallu chaque fois éliminer l'anion. Celui-ci risquait en effet d'attaquer l'anode. La façon dont nous avons opéré est indiquée au chapitre III.

Le cuivre était récupéré sur une cathode de platine, qui était lavée à l'eau, puis à l'alcool et séchée à l'étuve. Ce dosage est rapide et précis.

Dans tous les cas, nous avons dosé l'anion. Nous nous sommes attachés plus à l'obtention d'un rapport Cuivre/Anion stoechiométrique qu'à un pourcentage rigoureusement exact de cuivre. L'expérience nous a en effet montré que beaucoup de sels retiennent de l'eau qui ne part que très difficilement.

Nous avons dosé nous-mêmes les anions Cl^-, Br^-, I^- ; ClO_3^- BrO_3^- , IO_3^- , $SO_4^=$; $SO_3^=$. Les méthodes utilisées sont indiquées dans

les chapitres suivants. Le dosage des ions $CO_3^=$ et NO_3^- a été effectu par le laboratoire de microanalyse du C.N.R.S. (division de Lyon) (

Pour l'étude thermogravimétrique des divers sels que nous avons préparés, nous avons utilisé une thermobalance CHEVENARD à en registrement photographique. Les expériences ont été menées sous pression atmosphérique normale d'air. La montée de température a ét rendue aussi linéaire que possible (3,5°C/minute). La température finale a presque toujours été de l'ordre de 500°C ; la plupart des sels étudiés sont, à cette température, déjà transformés en oxyde d cuivre. Par contre pour les sulfates il a fallu monter aux environs de 800°C pour atteindre ce stade. L'opération a toujours porté sur 500 mg. de produit qui étaient placés dans une capsule en porcelain Juste au-dessus de cette capsule se trouvait la soudure chaude du thermocouple. On mesure ainsi une température aussi proche que poss ble de celle de la substance. Un système de repérage automatique permet d'attribuer à tout point de la courbe une température bien déterminée.

Les courbes obtenues par enregistrement photographique sont reproduites dans les figures 1 à 10 à l'échelle 1/2. Pour plus de compréhension les températures des points remarquables sont portées directement sur la courbe. Il en est de même pour les différents composés chimiques qui apparaissent en cours de thermolyse.

(°) Nous remercions vivement Monsieur et Madame R. Semet ainsi que leurs collaborateurs de l'aide qu'il nous ont apportée.

CHAPITRE II - HYDROXYDE DE CUIVRE

Nous avons utilisé la méthode de WEISER, MILLIGAN et COOK (1).

On précipite l'hydroxyde de cuivre en faisant agir la soude non pas sur le sulfate neutre, mais sur le sulfate basique 1.3.1. La préparation se fera donc en deux stades :

1 - Préparation du Sulfate 1.3.1.

La réaction ci-dessous indique les proportions à respecter :

$$4\ CuSO_4 + 6\ NH_4OH + H_2O \longrightarrow CuSO_4,\ 3\ Cu(OH)_2\ ,\ H_2O + 3\ (NH_4)_2SO_4$$

On dissous 50 gr de sulfate de cuivre pentahydraté dans 2000 cm^3 d'eau. Dans cette solution chaude (environ 80°C) on verse assez lentement, tout en maintenant une forte agitation, (5100/C) cm^3 d'une solution ammoniacale (C étant la concentration de la solution ammoniacale en gramme par litre). Le sel basique précipite immédiatement ; on agite encore un moment à 80° C puis on laisse décanter. On lave alors cinq ou six fois à l'eau distillée en agitant chaque fois énergiquement.

2 - Précipitation de l'hydroxyde

Le sulfate 1.3.1 est alors mis en suspension dans 1500 cm^3 d'eau, au moyen d'une agitation énergique. On verse une solution diluée (3N) et froide de soude pure. On atteint rapidement la teinte bleue de l'hydroxyde. On verse alors un excès important de soude. Il est aisé de constater cet excès : le liquide surnageant a un toucher savonneux. On laisse alors décanter. On lave de nombreuses fois à l'eau distillée par décantation. Si l'on a respecté les dilutions indiquées, l'hydroxyde décante immédiatement.

(Nous avons en effet remarqué qu'en voulant faire deux fois plus d'hydroxyde dans le même récipient, c'est-à-dire en partant de 100 gr. de sulfate, nous n'arrivions pas à décanter, et ceci à deux reprises. Ce procédé est beaucoup plus long, car on est alors obligé de filtrer et de laver de nombreuses fois).

- Si le but recherché est l'obtention d'hydroxyde solide, on filtrera sur verre fritté et on laissera sécher à l'air. Le produit ainsi préparé se conserve très bien et longtemps.

L'hydroxyde sur lequel nous avons fait nos mesures a été lavé de nombreuses fois à l'eau distillée, puis à l'alcool à 95°, enfin à l'alcool absolu. Il a été filtré sur verre fritté et séché à l'air ambiant. Le dosage du cuivre indiquait qu'il contenait encore 4,41 % d'eau d'humidité.

- Si, par contre, on veut l'utiliser pour la synthèse de sels basiques l'hydroxyde sera conservé en suspension, qu'il sera aisé de doser au moment de l'emploi.

Préparation de l'oxyde cuivrique -

A la différence de l'hydroxyde, nous n'avons jamais utilisé l'oxyde comme réactif de synthèse des sels basiques. Nous avons cependant préparé CuO par plusieurs méthodes en vue de l'étude magnétique ultérieure. La teneur en cuivre varie suivant le mode de préparation (% théorique : 79,9).

NaOH sur $CuSO_4$ dissous à chaud (°)	74,5 % brun
NH_4OH " " " " (°)	73,5 % noir

(Peut-être s'agirait-il, surtout dans le premier cas de ce que SABATIER (3) nomme l'hydrate brun et auquel il donne la formule $Cu(OH)_2$, 3 CuO (Cu : 75,6%

$Cu(OH)_2$ chauffé à 400°C dans l'air	81,5 % noir
Malachite " " " "	80,0 % noir
Nitrate 1.3.0." " " "	79,3 % noir

Les deux dernières préparations ont les teneurs en cuivre le plus proches de la teneur théorique. Nous verrons qu'elles donnent aussi les coefficients d'aimantation les plus en accord avec les données de la littérature.

(°) Ces deux produits avaient été préparés par J. GAUTHIER (Thèse Paris 1958).

Thermogravimétrie de l'hydroxyde de cuivre (Figure 1)

L'expérience a été effectuée sur le produit lavé à l'alcool. La perte totale de l'eau d'humidité (4,41 %) correspondrait sur la courbe au point A. On voit que cette eau est très fortement retenue par l'hydroxyde, puisque celui-ci commence à se décomposer, c'est-à-dire à perdre son eau de constitution, avant même d'avoir perdu toute son eau d'humidité.

CHAPITRE III - HALOGENURES

1 - Préparation des Chlorures

A) Chlorures neutres

Le chlorure 1.0.2 très pur se trouve dans le commerce. C'est un sel bleu clair. On l'utilisera pour préparer le chlorure 1.0.0 . En effet, comme l'indique la courbe thermogravimétrique (Figure 2) il est aisé d'enlever par chauffage les deux molécules d'eau d'hydratation du sel 1.0.2 . On chauffera donc lentement le chlorure 1.0.2 bien pilé jusqu'à 200°C et on le maintiendra aux environs de cette température une dizaine de minutes. L'opération se fera dans la thermobalance même. La montée de température sera donc la même que celle utilisée dans l'obtention de la courbe thermogravimétriqu On obtient ainsi un sel brun parfaitement homogène. De nombreux auteurs ont d'ailleurs utilisé cette méthode (4) (5) (6) (7).

B) Chlorures basiques

Chlorure 1.1.0 - Les différents auteurs le préparent en tube scellé et à haute température. ROUSSEAU (8) et L. LECUIR (9) font réagir le carbonate de calcium sur le chlorure 1.0.2 .

Nous avons utilisé un sel préparé par J. GAUTHIER (10). Cet auteur a chauffé en tube scellé un mélange de sel 1.3.0 et de sel 1.0.2 et réalisé la réaction.

$$(1.3.0) + 2\,(1.0.2) \longrightarrow 3\,(1.1.0) + 4\,H_2O$$

Dosage :	calc.	trouvé
% Cu	54,8	54,7
% Cl	30,6	30,2
Cu/Cl_2	2,00	2,01

Méthode de dosage des halogénures -

On pèse exactement environ 500 mg. de sel que l'on met dans 100 cm^3 d'eau froide. On ajoute alors une dizaine de pastilles de soude et l'on chauffe en agitant de temps en temps.

Il ne faut pas mettre beaucoup moins d'eau ni beaucoup plus de soude; on risquerait de faire passer un peu de cuivre à l'état de cupricarbonate ou de cuprate. (La solution se colore alors en bleu et il devient impossible de précipiter ce cuivre par la soude). On laisse bouillir une à deux minutes ; le précipité d'oxyde de cuivre se décante bien. On fait passer le plus possible de liquide sur un filtre en verre fritté, on ajoute 150 cm^3 d'eau, on porte à ébullition tout en agitant, on décante, etc... On répète trois fois l'opération. L'oxyde de cuivre est alors dissous dans 20 cm^3 d'acide sulfurique à 50 %. On ajoute 1 cm^3 d'acide nitrique et on dose le cuivre par électrolyse.

Le filtrat est traité de deux façons différentes selon qu'il contient des ions Cl^-, Br^-, I^- ou des ions F^-.

- Dans le premier cas on neutralise l'excès de soude au moyen d'acide nitrique que l'on met en léger excès. On précipite l'halogénure d'argent qui est filtré sur verre fritté, séché à 110°C pendant cinq heures et pesé.

- Dans le second cas on utilise une méthode indiquée par G. CHARLOT (11). On neutralise l'excès de soude par de l'acide acétique que l'on met en léger excès. On ajoute un peu de tannin à l'éther, on porte à ébullition et on précipite CaF_2 au moyen de chlorure de calcium en excès. On laisse déposer. On filtre sur filtre sans cendres et on calcine dans une capsule de platine. Le tannin ne laisse aucun résidu. On pèse CaF_2.

Chlorure 1.3.0 -

Désigné en minéralogie sous le nom d'atacamite, c'est un des sels basiques de cuivre les mieux connus.

Il est assez facile de le préparer. On trouve donc dans la littérature de nombreuses façons de l'obtenir. Certains auteurs précipitent une solution de chlorure cuivrique par une liqueur alcaline (12) (13) (14). Ce procédé a l'inconvénient de fournir un précipité extrêmement fin qui se décante mal et passe à travers les filtres. La réaction plus générale, déjà indiquée par SABATIER (3) à savoir la synthèse du sel basique à partir du sel neutre et de l'hydroxyde, présente le même inconvénient.

C'est pourquoi nous avons utilisé un procédé qui a l'avantage de fournir des ions OH^- d'une façon relativement lente : l'hydrolyse de l'urée. Cette méthode très pratique, que nous utiliserons de nombreuses fois par la suite, est indiquée uniquement par LABANUKROM (15) pour la fabrication d'un grand nombre de sels basiques.

L'urée s'hydrolyse de la manière suivante :

$$CO(NH_2)_2 \xrightarrow{2\,H_2O} (NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{H_2O} 2\,NH_4OH + CO_2$$

On pourrait donc écrire la réaction globale :

$$4\,(1.0.2) + 3\,CO(NH_2)_2 + H_2O \longrightarrow (1.3.0) + 6\,NH_4Cl + 3\,CO_2$$

Il suffit donc de porter à ébullition une solution limpide de chlorure neutre puis d'ajouter de l'urée en maintenant l'ébullition. De temps en temps on vérifie la coloration de la solution et lorsque celle-ci n'est plus que d'un bleu très pâle, on arrête l'opération. Le précipité vert foncé se décante très rapidement. On lave plusieurs fois à l'eau, on filtre sur verre fritté et on rince à l'alcool à 95°. Le sel est séché à l'air.

Dosage :	calc.	trouvé
% Cu	59,5	59,1
% Cl	16,6	16,7
Cu/Cl_2	4,00	3,95

2 - Préparation des Bromures

A) Bromure neutre

Le bromure neutre se trouve signalé dans la littérature sous deux formes : le sel 1.0.0 et le sel 1.0.4 . Le bromure 1.0.0 a été préparé par de nombreux auteurs qui utilisent surtout l'action de l'acide bromhydrique sur l'oxyde de cuivre (16) (17).

Pour avoir une réaction rapide et totale, nous avons fait réagir l'acide bromhydrique en défaut sur de l'hydroxyde de cuivre fraichement préparé. On laisse la solution reposer une journée et on filtre. Le filtrat est évaporé à 60° C jusqu'à teinte brun foncé. Nous avons alors essayé d'obtenir le sel 1.0.4 en nous fondant sur les indications de SABATIER (18). Cet auteur dit "qu'en hiver,

les solutions brunes abandonnent parfois à l'évaporation spontanée des cristaux vert bouteille".

Plusieurs solutions ont été placées dans un réfrigérateur et toutes ont laissé déposer un sel noir qui s'est révélé être un sel 1.0.0 contenant un peu d'eau d'humidité. BERTHEMOT (19) indique qu'il a obtenu un bromure "sous la forme d'aiguilles jaunes verdâtres, dans la liqueur abandonnée à elle-même". Nous avons essayé cette évaporation dans l'air ambiant sans plus de succès. Le composé obtenu était en effet un bromure 1.0.0 humide.

B) Bromure basique 1.3.0

La méthode de préparation sera la même que celle utilisée pour obtenir le chlorure 1.3.0 .

Dosage :	calc.	trouvé
% Cu	49,3	48,6
% Br	31,0	30,6
Cu/Br_2	4,00	4,00

Le sel contient 1,3 % d'eau d'humidité.

3 - Préparation de l'Iodure basique 1.3.0

L'iodure neutre n'existant pas, nous avons préparé uniquement le sel 1.3.0 . Ce sel a été obtenu suivant les indications de J. GAUTHIER (20). La méthode, que nous retrouverons pour deux autres sels, consiste à remplacer l'ion CH_3COO^- de l'acétate basique 1.3.2 par l'anion désiré, dans le cas présent I^-.

$$Ac\ (1.3.2) + 2\ KI \longrightarrow CuI_2\ ,\ 3\ Cu(OH)_2 + 2\ KAc + 2\ H_2O$$

On met en contact 0,01 mole d'acétate 1.3.2, 0,04 mole d'iodure de potassium et 50 cm^3 d'eau. On laisse à l'étuve à 60°C quelques jours en agitant de temps en temps. On lave, on filtre et on sèche. On obtient un sel vert jaune en grains très fins.

Dosage :	calc.	trouvé
% Cu	41,7	41,1
% I	41,6	41,6
Cu/I_2	4,00	3,96

- Nous avons aussi préparé ce sel suivant les indications de

DUBSKY, TESARIK et OKAC (21). Ces auteurs réalisent la réaction

$$2\ KI + 4\ Cu(Ac)_2 + 6\ H_2O \longrightarrow CuI_2\ ,\ 3\ Cu(OH)_2 + 2\ KAc + 6\ HAc$$

On mélange deux solutions :

l'une contenant 3,2 gr de KI dans 1 litre d'eau

l'autre 8 gr d'acétate de cuivre 1.0.1 dans 1 litre d'e

On les met à l'étuve à 60°C dans un erlen bouché, durant 15 jours.

On recueille l'iodure 1.3.0 qui se révèle assez humide à l'analyse.

Dosage:	calc.	trouvé
% Cu	41,7	40,5
% I	41,6	40,9
Cu/I_2	4,00	3,96

Le premier procédé a deux avantages ; il est plus rapide et a un rendement bien supérieur.

4 - Préparation des Fluorures

A) Fluorure neutre 1.0.2

On le prépare (22) (23) par action de l'acide fluorhydrique en excès sur la malachite suivant la réaction :

$$4\ HF + CuCO_3\ ,\ Cu(OH)_2 + H_2O \longrightarrow 2\ (1.0.2) + CO_2$$

Si l'acide fluorhydrique n'est pas en excès on peut réalise aussi la réaction :

$$2\ HF + CuCO_3\ ,\ Cu(OH)_2 \longrightarrow CuF_2\ ,\ Cu(OH)_2 + CO_2 + H_2O$$

On met 20 gr de malachite dans un bécher en polyéthylène et on ajoute progressivement une solution de HF à 40 % tout en agitan avec un petit barreau aimanté recouvert de téflon.

Quand la dissolution est complète, on rajoute 5 cm^3 de la solution fluorhydrique, on agite encore un moment et on précipite par l'alcool. On décante et on lave plusieurs fois à l'alcool. On filtre sur verre fritté et on laisse sécher à l'air. On a des cristaux fins d'un bleu très pâle qu'il faut préparer au moment de l'emploi. Ils se transforment en effet rapidement en fluorure basique 1.1.0 par perte d'acide fluorhydrique (22).

Le sel a donc été préparé le matin et dans l'après-midi nous avons effectué le dosage, la thermogravimétrie et la mesure magnétique.

Dosage :	calc.	trouvé
% Cu	46,2	45,5
% F	27,6	27,0
Cu/F_2	1,00	1,01

eau d'humidité : 1,4 %.

B) Fluorures basiques

Fluorure 1.1.0 - Nous venons de voir que le sel 1.0.2 se décompose rapidement à l'air en fluorure basique. Il donne en effet la réaction :

$$2\ (CuF_2\ ,\ 2\ H_2O) \longrightarrow CuF_2\ ,\ Cu(OH)_2 + 2\ HF + 2\ H_2O$$

On laissera donc le fluorure 1.0.2 dans un récipient en polyéthylène, en le maintenant aux environs de 30°C. Au bout d'un mois on agite vigoureusement le produit dans l'eau distillée pour dissoudre les dernières traces de fluorure neutre qui n'avaient pas été transformées. On recommence l'opération jusqu'à ce que le filtrat ne donne aucune coloration bleue avec l'ammoniaque.

Le produit est séché à l'air ; c'est une poudre vert-pâle.

Dosage :	calc.	trouvé
% Cu	63,8	62,0
% F	19,1	18,3
Cu/F_2	2,00	2,03

Le sel contient 2,9 % d'eau d'humidité.

Fluorure 1.3.0 - Le fluorure 1.3.0 a été préparé selon la méthode déjà indiquée pour l'iodure 1.3.0 (20). On remplacera donc l'anion CH_3COO^- de l'acétate 1.3.2 par un anion F^-.

Le produit obtenu est vert pâle.

Dosage :	calc.	trouvé
% Cu	64,5	63,2
% F	9,6	9,6
Cu/F_2	4,00	3,94

5 - Thermogravimétrie des Halogénures

A) Chlorures, bromures et iodures

L'ensemble des courbes relatives aux chlorures 1.0.2, 1.1.0 et 1.3.0 (Figure 2) fait apparaître la grande stabilité de la molécule $CuCl_2$. A partir de 450°C elle se transforme lentement en CuO. A 520°C, quel que soit le chlorure dont on est parti, la transformation est loin d'être terminée.

Cette stabilité apparaît encore davantage lorsque l'on compare entre elles les thermogravimétries des halogénures de type 1.3.0 (Figure 3). Il apparait en effet une nette différence entre le chlorure d'une part, le bromure et l'iodure d'autre part. Le premier commence à se décomposer vers 290°C en perdant uniquement l'eau de constitution de l'hydroxyde. Les deux autres se décomposent à partir de 270°C pour le bromure et de 180°C pour l'iodure. Ils perdent non seulement les trois molécules d'eau de l'hydroxyde mais encore un atome d'halogène. On a alors un mélange d'halogénure cuivreux et d'oxyde de cuivre. L'halogénure cuivreux s'oxyde rapidement en CuO. En effet, à 400°C pour le bromure et à 300°C pour l'iodure, seul existe l'oxyde cuivrique.

B) Fluorures (Figure 4)

Nous avons indiqué au début de ce travail que le produit était placé dans une capsule en porcelaine. Le dégagement d'acide fluorhydrique, qui se produit dans deux cas sur trois, faussera l'expérience. En effet, après expérience la capsule bien nettoyée avait perdu 28 mg. (Sel 1.0.2) ou 18 mg. (Sel 1.1.0).

Fluorure 1.0.2 - Le palier indique une perte d'environ 27 %. Il serait logique de penser que l'on se trouve en présence du sel 1.1.0 (perte théorique 27,6 %). Or le fait de chauffer brutalement le sel 1.0.2 change totalement sa décomposition. On aboutit en effet au sel 3.1.0 (perte théorique 26,9 %).

WEELER et HAENDLER (24) utilisent l'analyse thermique différentielle en opérant à l'abri de l'air avec une montée de température semblable à la nôtre. Ils concluent à l'existence du fluorure basique 3.1.0 et indiquent les réactions :

$$4\ (1.0.2) \longrightarrow (3.1.0) + 2\ HF + 6\ H_2O \qquad (1)$$

$$(3.1.0) \longrightarrow 2\ CuO + 2\ CuF_2 + 2\ HF \qquad (2)$$

Comme nous opérons dans l'air, la réaction (2) se poursuivra par la transformation de CuF_2 en CuO. Le passage à l'état d'oxyde de cuivre se fera probablement au fur et à mesure de la production de CuF_2 par la réaction (2). POULENC (25) dit en effet que CuF_2 "chauffé en présence d'air se transforme dès 300°C en oxyde de cuivre. Cette transformation est intégrale et peut servir au dosage du cuivre dans ce composé."

Nous avons vérifié l'exactitude de la réaction (1). Pour cela nous avons chauffé le sel 1.0.2 jusqu'à 220°C dans la thermobalance même. Les dosages de cuivre et de fluor indiquaient un composé très proche du fluorure 3.1.0 . Le rapport Cu/F_2 valait en effet 1,3. (Cu/F_2 pour le sel 3.1.0 : 1,33 ; pour le 1.1.0 : 2,00)

Fluorure 1.1.0 - WEELER et HAENDLER (24) signalent les réactions ci-dessous (3) et (2). Comme on opère dans l'air, la réaction (2) se poursuivra, comme dans le cas du fluorure 1.0.2, par la transformation de CuF_2 en oxyde de cuivre. Ces trois processus réactionnels s'interpénètrent d'ailleurs.

$$4\ (1.1.0) \longrightarrow (3.1.0) + 4\ CuO + 2\ HF + 2\ H_2O \qquad (3)$$

$$3.1.0 \longrightarrow 2\ CuO + 2\ CuF_2 + 2\ HF \qquad (2)$$

Fluorure 1.3.0 - La capsule de porcelaine ne perd absolument rien. Il n'y a donc pas de dégagement d'acide fluorhydrique. Entre 250°C et 400°C le fluorure 1.3.0 passe entièrement à l'état d'oxyde de cuivre.

CHAPITRE IV - HALOGENATES

1 - Préparation des Chlorates

A) Chlorate neutre

Il eut été simple de le préparer par action de l'acide chlorique sur la malachite ou sur l'hydroxyde ; mais, comme l'on n'est jamais sûr de la pureté de l'acide chlorique, nous avons préféré opérer par double décomposition. Nous avons donc réalisé la réactio ci-dessous déjà mentionnée par WACHTER (26) :

$$CuSO_4 + Ba(ClO_3)_2 \longrightarrow Cu(ClO_3)_2 + BaSO_4$$

On dissous 25 gr. de sulfate de cuivre pentahydraté dans 200 cm^3 d'eau. On porte le tout aux environs de 90°C. On verse, tou en maintenant la température de 90°C, une solution contenant 31 gr. de chlorate de baryum dissous dans 300 cm^3 d'eau. On vérifie alors qu'une petite prise de liquide ne précipite ni en présence d'ion $SO_4^{=}$, ni en présence d'ion Ba^{++}. Sinon on rajoute centimètre cube par centimètre cube une solution diluée de sulfate de cuivre ou de chlorate de baryum jusqu'à ce que les deux tests soient négatifs. C laisse reposer deux à trois heures et on filtre sur papier (filtre lent).

La solution est :

- soit conservée telle quelle et dosée pour la préparati ultérieure de sels basiques,
- soit traitée comme suit pour la préparation du sel neutre.

On concentrera tout d'abord à l'étuve à 60°C jusqu'à obtention d'un liquide bleu foncé sirupeux. On terminera en utilisant P_2O_5 sous vide et à 5°C comme l'indique AMIEL (27).

- L'ion chlorate a été dosé volumétriquement. Comme il a été fait pour les halogénures, on séparera l'ion ClO_3^- de l'ion Cu^{++} en précipitant l'oxyde de cuivre au moyen de la soude. On neutralise le filtrat par l'acide sulfurique ; on réduit les ions ClO_3^- par

des ions Fe^{++} dont l'excès est titré par le permanganate.

Si l'on a pesé p gr. de produit à doser,

S'il faut w cm^3 de permanganate (titre K.N./10) pour neutraliser 40 cm^3 de solution ferreuse,

S'il faut v cm^3 de permanganate pour neutraliser les ions Fe^{++} en excès,

on aura :

$$\% ClO_3 = 0,1391 \cdot \frac{(w - v) \cdot K}{p}$$

Le dosage du chlorate neutre nous a donné :

Dosage :	calc. pour le sel anhydre	trouvé
% Cu	27,6	21,2
% ClO_3	72,4	54,7
$Cu/(ClO_3)_2$	1,00	1,02

Du pourcentage de cuivre on déduirait donc la formule :

$$Cu(ClO_3)_2 \ , \ 3,8\ H_2O$$

Or, le traité de Chimie Minérale de PASCAL (28) indique que ce sel cristallise avec six molécules d'eau. Il se base sur le mémoire publié en 1843 par WACHTER (26) qui attribue au chlorate de cuivre solide la formule suivante :

$$\dot{Cu}\ \dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}\ +\ 6\ \dot{H}.$$

avec le dosage suivant :

% CuO	23,45
% Cl_2O_5	44,60
% H_2O	31,95

Or le calcul théorique donnerait :

% CuO	23,49
% Cl_2O_5	44,61
% H_2O	31,90

Il devait en l'an 1843 exister en chimie analytique des secrets qui ont été perdus depuis.

Par la suite, de très nombreux auteurs, tels TRAUBE (29), SPING et PROST (30), BOURGEOIS (31), MULLER (32), AMIEL (27),

DUVEAU (33) ont travaillé sur le chlorate de cuivre, en vue d'études chimiques ou chimicophysiques. Aucun n'a fait un dosage. Tous se sont référés au dosage de WACHTER.

Seul MEUSSER (34) a refait un dosage complet et donne quatre molécules d'eau d'hydratation.

En fait, la détermination exacte du nombre de molécules d'eau d'hydratation ou de cristallisation semble assez complexe. Si l'on pousse trop la dessication de ce sel même à basse température (4 ou 5° C), on perçoit nettement l'odeur d'acide chlorique et les cristaux les plus fins précédemment bleus deviennent bleu-vert. On a apparition de sel basique.

Comme notre but principal était l'étude thermomagnétique des sels de cuivre solides, nous avons préféré avoir un sel le plus sec possible tout en conservant le rapport $Cu/(ClO_3)_2$ le plus proche de l'unité.

B) Chlorates basiques

Chlorate 1.3.0 - Un seul chlorate basique est mentionné dans la littérature : le chlorate 1.3.0 .

WACHTER (26) et BOURGEOIS (31) l'obtiennent par décomposition thermique du chlorate neutre. BOURGEOIS (31) le prépare par action du carbonate de calcium sur le sel neutre. Il utilise aussi l'urée, expérience qu'a reprise LABANUKROM (15). Cet auteur n'a pas obtenu par ce procédé un composé défini. L'analyse révélait en effet un excès de cuivre et un défaut de chlore pour un sel 1.3.0 . Cela revient à dire qu'il obtenait un sel plus basique que le 1.3.0 . De même BROCHET (35) indique qu'il obtient par synthèse un chlorate basique "répondant à la formule indiquée par Mr Bourgeois (sel 1.3. cependant il renferme toujours un excès d'hydrate de cuivre et une certaine quantité d'eau dont on ne peut le débarrasser ni à 100°C n dans le vide". Enfin SABATIER (3) écrit que "l'hydrate de cuivre brun placé dans les solutions de chlorate cuivrique, s'y change très lentement en sel basique vert jaunâtre $Cu(ClO_3)_2$, 3 CuO, 3 H_2O ". Cet auteur a dosé uniquement le cuivre.

Nous utiliserons une variante de cette dernière méthode. Nous remplacerons l'hydrate de cuivre brun par de l'hydroxyde bleu frai-

chement préparé comme il a été indiqué précédemment. Cette méthode de synthèse directe sera par la suite employée de nombreuses fois.

On met dans un erlen :

$Cu(ClO_3)_2$	0,05 mole
$Cu(OH)_2$	0,035 mole
Eau	q.s.p. 300 cm^3

On voit qu'il y a un gros défaut d'hydroxyde. La quantité stoechiométrique pour obtenir un sel 1.3.0 serait en effet de (0,05) . 3 = 0,15 mole d'hydroxyde.

On laisse réagir à froid en agitant constamment. La phase solide passe rapidement du bleu au vert. Au bout d'une semaine on a un précipité vert tendre surmonté d'un liquide bleu (chlorate neutre en excès). On lave à l'eau puis à l'alcool, on filtre et on sèche à l'air.

Dosage :	calc.	trouvé
% Cu	48,6	47,8
% ClO_3	31,9	30,6
$Cu/(ClO_3)_2$	4,00	4,09

ce qui correspond au sel 1.3.0 avec 1,7 % d'eau d'humidité.

Chlorate 1.4.1/2 - Nous venons de voir que LABANUKROM (15) obtenait un composé intermédiaire entre le chlorate 1.3.z et le chlorate 1.4.z. De même J. GAUTHIER (20) indique qu'en cherchant à remplacer l'ion acétique de l'acétate 1.3.2 par l'ion chlorate, il a obtenu une solution contenant du cuivre et un sel basique insoluble intermédiaire entre les sels 1.3.z et 1.4.z puisque le rapport $Cu/(ClO_3)_2$ était égal à 4,6.

En fait, nous avons pu obtenir un chlorate 1.4.z par la méthode suivante :

On met dans un bécher :

solution de chlorate neutre	0,1 mole
eau	q.s.p. 1000 cm^3

Toute l'opération se fera à 70°C et en agitant constamment.

On verse alors lentement une suspension d'hydroxyde fraichement préparé contenant 0,3 mole. On décante et on lave à l'eau

5 ou 6 fois, puis à l'alcool. On filtre et on sèche à l'air. Le sel répond à la formule 1.4.1/2 .

Dosage :	calc. pour le sel 1.4.1/2	trouvé
% Cu	50,5	50,4
% ClO_3	26,5	26,1
$Cu/(ClO_3)_2$	5,00	5,07

On pourrait penser que ce sel est un mélange de sel 1.3.0 et d'hydroxyde. Trois faits infirment cette hypothèse : l'étude des diagrammes X, des propriétés magnétiques, des courbes thermogravimétriques.

- Certaines raies du diagramme relatif au sel 1.3.0 n'apparaissent pas sur celui relatif au sel 1.4.1/2 .
- Pour l'étude magnétique se reporter à la deuxième partie.
- Pour l'étude thermogravimétrique voir ci-après (§ 4 B et 4 C).

2 - Préparation des bromates

A) Bromate neutre

Ce sel a été étudié pour la première fois par RAMMELSBERG (36) en 1841 qui lui donnait une formule avec 5 molécules d'eau de cristallisation. En 1872, TOPSOE (37) en donnait six. BOURGEOIS (3 l'a préparé uniquement pour étudier sa décomposition thermique en vue d'obtenir le bromate tribasique. Il ne donne ausun dosage du bromate neutre. Il l'obtient par double décomposition entre le sulfate de cuivre et le bromate de baryum.

On opèrera de la même façon ; on préférera cette méthode à celle utilisant l'action de l'acide bromique sur la malachite en excès. Cet acide n'est en effet jamais très pur.

Le bromate de baryum ne se trouve pas dans le commerce. Com il est fort peu soluble, il est aisé de le préparer.

On prépare deux solutions saturées d'acétate de baryum et d bromate de potassium. On les mélange sous agitation et à températu ambiante. Le bromate de baryum précipite. On filtre, on lave et on sèche. On obtient un sel en cristaux très fins qui répond à la for mule : $Ba(BrO_3)_2$, H_2O .

Le remplacement de l'ion baryum par l'ion cuivre présente pour le bromate une difficulté qui n'existait pas dans le cas du chlorate : la faible solubilité du bromate de baryum.

On dissoudra donc 41,5 gr. (0,1 mole) de bromate de baryum dans 1500 cm^3 d'eau à 90°C. Puis, tout en agitant et en maintenant la température à 90°C, on ajoutera lentement une solution de 25 gr. de $CuSO_4$, 5 H_2O dissous dans 250 cm^3 d'eau. Comme pour le chlorate on vérifie l'absence d'ions baryum ainsi que d'ions sulfate dans le liquide. On laisse décanter et refroidir ; on filtre sur papier (filtre lent).

On possède alors une solution de bromate de cuivre que l'on utilisera ainsi pour la préparation du bromate 1.3.z , et qui, pour mener au bromate neutre sera traitée de la manière suivante :

On évapore à l'étuve à 60°C jusqu'à obtention d'un liquide assez visqueux. On coule ce liquide sur une surface de verre plate. On laisse évaporer à l'air. On obtient un enchevêtrement de cristaux gorgés d'eau (bromate hexahydraté). On les pile et on les laisse à nouveau évaporer. On répète cette opération plusieurs fois. On obtient finalement une poudre cristalline bleu pâle. Le dosage conduit à lui attribuer la formule : $Cu(BrO_3)_2$, 2 H_2O .

Dosage :	calc. pour le sel 1.0.2	trouvé
% Cu	17,9	17,9
% BrO_3	72,0	71,4
$Cu/(BrO_3)_2$	1,00	1,01

Nous verrons que la courbe thermogravimétrique permet d'aboutir aux mêmes conclusions.

- Pour le dosage, on sépare tout d'abord le cuivre en précipitant CuO. Dans le filtrat on dose l'ion bromate par son action sur l'iodure de potassium en milieu acide. L'iode libéré est titré par le thiosulfate.

Soit p le poids de bromate à doser
v le volume de thiosulfate de titre K.N/5

on a :

$$\% BrO_3 = 0,426 \cdot \frac{v.K}{p}$$

B) Bromate basique 1.3.3.

L'existence d'un bromate basique a été mise en évidence par J. GAUTHIER (20). LABANUKROM (15) obtient un corps de formule $Cu(BrO_3)_2$, 3,2 $Cu(OH)_2$, 0,3 H_2O et BOURGEOIS (31) aboutit par décomposition thermique du bromate neutre à un bromate basique dont il n'a pas effectué l'analyse. Nous avons obtenu le bromate 1.3.3. par synthèse directe.

Dans 1000 cm^3 d'une solution contenant 0,1 mole de bromate neutre maintenue à 80°C et fortement agitée, on verse lentement une suspension d'hydroxyde (0,28 mole dans 500 cm^3). Une fois l'hydroxyde entièrement versé on agite encore pendant 15 minutes en maintenant la température vers 70°C. On décante, on lave plusieurs fois à l'eau, on lave à l'alcool, on filtre et on laisse sécher à l'air. On obtient une poudre bleue en cristaux très fins. Comme l'indique le dosage, on se trouve en présence d'un bromate 1.3. contenant trois molécules d'eau d'hydratation.

Dosage :	calc. pour le sel 1.3.3	trouvé
% Cu	38,2	38,4
% BrO_3	38,4	38,4
$Cu/(BrO_3)_2$	4,00	4,03

4 - Préparation des iodates

A) Iodate neutre

L'iodate de cuivre neutre est caractérisé par sa faible solubilité dans l'eau. On pourrait penser qu'il suffirait de mélanger deux solutions, l'une d'un iodate alcalin, l'autre de sulfate de cuivre, pour le précipiter. Or, ce précipité entraîne autre chose avec lui. En effet, le rapport $Cu/(IO_3)_2$ n'est pas égal à 1. On a donc été obligé d'opérer comme suit.

On dissous 13 gr. d'iodate de potassium dans 100 cm^3 d'eau à 45°C. On verse rapidement les 50 cm^3 d'une solution contenant 10 gr. de sulfate de cuivre pentahydraté. On agite cinq minutes. On filtre et on lave à l'eau sur le filtre. Le produit est alors mis dans 500 cm3 d'eau que l'on agite vigoureusement pendant une demi-heure. La solution se colore indiquant qu'une partie de l'iodate neutre se dissous à l'exclusion de tout autre composé comme le

montrera l'analyse. On filtre et le filtrat est évaporé à sec à l'étuve à 60°C. On obtient des cristaux verts qu'on lave à l'eau et qu'on laisse sécher à l'air. A noter que PETERSON et MEYER (38) opèrent aussi par double décomposition avec un traitement ultérieur assez complexe.

Dosage :	calc. pour le sel 1.0.1	trouvé
% Cu	14,7	14,3
% IO_3	81,1	78,7
$Cu/(IO_3)_2$	1,00	1,00

ce qui indiquerait un sel 1.0.1 légèrement humide (3,1 % d'eau d'humidité).

- L'ion IO_3^- est dosé volumétriquement suivant le procédé classique au moyen de l'iodure de potassium en milieu acide. L'iode libéré est dosé par le thiosulfate.

Si p est le poids d'iodate à doser

v est le volume de thiosulfate de titre K.N/5

on aura : $$\% IO_3 = 0,796 \cdot \frac{v}{p} \cdot K$$

Dans une deuxième préparation, on a essayé de modifier le dernier stade du procédé en lavant à l'alcool au lieu de laver à l'eau. L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage :	calc.	trouvé
% Cu	14,7	14,4
% IO_3	81,1	79,2
$Cu/(IO_3)_2$	1,00	0,99

ce qui correspondrait au sel 1.0.1 avec encore 2,5 % d'eau d'humidité. On rapprochera ce fait de celui qui apparaît dans l'étude thermogravimétrique. On verra en effet que cette eau d'humidité ne part qu'aux environs de 250°C.

B) Iodate basique 1.3.2.

Ce sel a été préparé pour la première fois par J. GAUTHIER (20) en utilisant l'acétate 1.3.2. Il le signalait comme étant un sel 1.3.4. après un rapide séchage à l'air. Notre propre dosage sur un sel plus sec nous a conduit à la formule 1.3.2.

Dosage :	calc. pour le sel 1.3.2	trouvé
% Cu	34,2	34,3
% IO_3	47,1	48,0
$Cu/(IO_3)_2$	4,00	3,93

5 - Thermogravimétrie des halogénates

A) Sels neutres (Figure 5)

Le comportement à la chaleur des trois halogénates neutres est totalement différent. D'après nos expériences, il résulte que la stabilité croit du chlorate à l'iodate en passant par le bromate.

Le chlorate commence à se décomposer dès 70°C (Nous rappelons ici que nous opérons en température linéairement croissante). Il devient alors impossible de distinguer la perte de l'eau de la décomposition interne de la molécule de chlorate. On aboutit donc rapidement dès 170°C au chlorate basique 1.3.0 . A partir de 215°C jusque vers 300°C on se trouve en présence de petites déflagrations continuelles qui se traduisent sur la courbe par un tracé irrégulier. Sur l'enregistreur de température (Speedomax Leeds & Northrup) on peut observer au lieu d'une montée régulière de la force électromotrice (Figure a) la montée représentée Figure b.

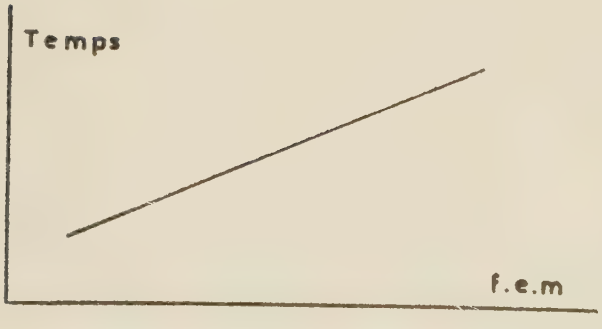


Figure a

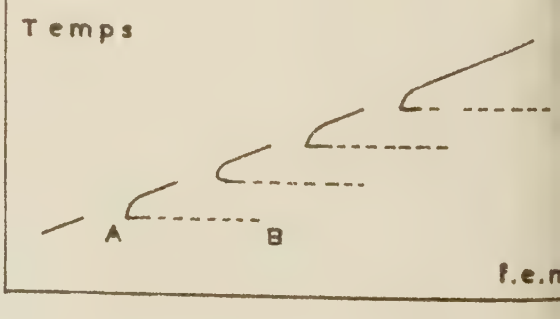


Figure b

A noter que la distance A B représente toujours à peu près le même écart de température (ici 25°C) et que les déflagrations se font à intervalle régulier. Le dégagement de chaleur est évidemment

négligeable et ne saurait influencer la montée régulière du four.

A partir de 300°C on est en présence de CuO.

Le bromate est, si l'on peut dire, plus stable que le chlorate bien qu'explosant à la température de 204°C. En effet le bromate 1.0.2 est stable jusque vers 100°C, puis il perd son eau d'hydratation pour donner à 180°C le bromate 1.0.0 . Celui-ci se décompose rapidement puis explose.

Une deuxième expérience nous a donné la même courbe ; l'explosion se produisit alors à 209°C. Averti par la courbe température-temps qui indiquait un écart brusque dans le sens des températures croissantes, nous avons immédiatement enlevé le four. La nacelle ne contenait plus qu'un peu de produit noir. Celui-ci s'est révélé être de l'oxyde de cuivre pratiquement pur.

Cette courbe confirme le résultat de l'analyse à savoir l'existence du bromate 1.0.2 comme un composé stable et défini.

L'iodate 1.0.1 . La courbe ici figurée est celle relative au sel lavé à l'eau. Une courbe identique a été obtenue pour l'iodate lavé à l'alcool. On voit ici apparaître l'extraordinaire stabilité de ce sel qui à 460°C n'a encore perdu que son eau d'humidité. La décomposition est ensuite extrêmement rapide puisque en moins de 100°C, la transformation en CuO est totale.

B) Sels de type 1.3.z (Figure 6)

Le chlorate et le bromate 1.3.0 ont plus de points de comparaison avec les halogénures correspondants qu'ils n'en ont entre eux. En effet, comme les chlorure et bromure 1.3.0 , ils passent par l'intermédiaire de $CuCl_2$ + 3 CuO et de CuBr + 3 CuO avant d'atteindre le stade ultime de CuO.

- Le chlorate 1.3.0 pose un problème si l'on compare sa courbe thermogravimétrique à celle obtenue pour le chlorate neutre. En effet, le chlorate 1.3.0 obtenu par chauffage du sel neutre se décompose rapidement et directement en oxyde de cuivre. On peut expliquer ceci en admettant un aspect physique totalement différent pour les deux chlorates 1.3.0 . Le chlorate 1.3.0

fabriqué par synthèse est en grains très fins et se présente sous la forme d'une poudre parfaitement homogène. De plus 500 mg. occupent plus de la moitié de la nacelle. Par contre, au moment où, dan la décomposition du chlorate neutre, on passe par le stade chlorate 1.3.0 , on peut voir sur le fond de la nacelle une croûte vert sale composée de gros agglomérats de chlorate 1.3.0 . Le fait d'ailleurs que ceux-ci déflagrent indique une décomposition beaucoup plus brutale.

Cela montre la difficulté qu'il y a à obtenir un sel basique par décomposition thermique du sel neutre solide.

- Le bromate 1.3.3 bleu perd deux molécules d'eau pour donne le bromate vert 1.3.1 . Celui-ci se décompose alors rapidement en un mélange d'oxyde cuivrique et de bromure cuivreux, qui s'oxyde pa la suite en CuO .

- La courbe relative à l'iodate 1.3.2 donne à 195°C une cassure qui correspond exactement à la perte de deux molécules d'eau. Enfin, dès 490°C la transformation en oxyde de cuivre est complète. Le palier intermédiaire correspondrait, assez mal d'ailleurs, au mélange $Cu(IO_3)_2$ + 3 CuO.

C) Le chlorate 1.4.1/2 (Figure 6) perd entre 160°C et 190°C 1,4 % de son poids, ce qui représente exactement 1/2 molécule d'eau Cela prouve qu'il ne peut être question, en aucun cas, d'un mélang humide de sel 1.3.0 et d'hydroxyde. En effet s'il s'agissait du mélange ci-dessus, que nous pourrions écrire :

1.3.0 + 0.1.0 + 0.0.1/2 ,

la demi-molécule d'eau d'humidité partirait progressivement et non brutalement vers 170°C ; l'hydroxyde qui se décompose vers cette température (voir Figure 1) perdrait 1 molécule d'eau et non 1/2.

Le sel 1.4.0 se décompose ensuite rapidement pour donner $CuCl_2$ + 4 CuO .

CHAPITRE V - COMPOSES SOUFRES

1 - Préparation des sulfates

A) Sulfates neutres

On utilisera le sulfate à cinq molécules d'eau du commerce. C'est un sel très pur et qui convenablement conservé ne s'effleurit pas du tout. Les sels 1.0.1 et 1.0.0 ont été obtenus par simple chauffage du sel 1.0.5 pilé en grains très fins. La courbe thermogravimétrique (voir le paragraphe 3) indique que ce mode d'obtention est parfaitement valable. Les domaines d'existence de chaque sel en fonction de la température sont suffisamment étendus. On utilisera le même appareillage que celui qui a permis d'obtenir les courbes thermogravimétriques. La montée de température sera donc en tous points semblable.

- Pour le sel 1.0.1 on chauffera lentement jusqu'à 185°C, puis on maintiendra quelques minutes la température entre 175°C et 185°C. On obtient un sel bleu pâle.

Le sel 1.0.0 a un domaine d'existence en fonction de la température extrêmement vaste. Le sel 1.0.5 sera donc chauffé lentement jusqu'à 350°C, température que l'on maintiendra une demi-heure. On obtient une poudre blanche.

Ces deux derniers sels sont conservés dans des pèse-filtres dont les rodages sont enduits de graisse à base de silicone. De plus les pèse-filtres sont placés dans une atmosphère parfaitement sèche (actigel).

B) Sulfates basiques

Sulfate 1.1.$\bar{1}$ - Ce sel a été préparé par BINDER (39) en chauffant aux environs de 650°C du sulfate à 5 molécules d'eau.

On a pilé en grains très fins une dizaine de grammes de sulfate 1.0.5 . On les a mis dans une capsule en porcelaine, placée elle-même dans un four dont la température a été montée

progressivement vers 600°C et maintenue à cette valeur 24 heures.

On obtient un sel brun clair que l'on conserve à l'abri de l'humidité.

Dosage :	calc.	trouvé
% Cu	53,1	53,1
% SO_4	40,2	39,3
Cu/SO_4	2,00	2,04

l'ion $SO_4^=$ a été dosé par précipitation et pesée du sulfate de baryu

Sulfate 1.2.0 - Ce sel a été préparé par de nombreux auteurs de façons très diverses.

a - Action d'une base sur une solution de sulfate de cuivre à ébullition (BINDER (39) ERMEN (40) REINDELL (41))

b - Action d'ions OH^- provenant de l'hydrolyse :

1/ du sulfate de cuivre lui-même porté à ébullition (FOWLES (42)BINDER (39)). Ce dernier auteur indique une concentration minimale au-dessous de laquelle on n'obtient plus le sel 1.2.0(Le sulfate de cuivre peut aussi être chauffé à 200°C en tube scellé (43)).

2/ d'un oxyde basique comme ZnO (41) ;

c - Synthèse directe. ATANESCO (43) met en contact sulfate d cuivre et oxyde dans un tube scellé et porte le tout à 200°C. La littérature indique encore une quantité d'autres procédés, mais qui peuvent tous entrer dans l'une de ces trois catégories. A noter que quelle que soit la méthode employée, le sel 1.2.0ne se produira que dans un milieu assez concentré en $CuSO_4$ et où la température sera supérieure ou égale à 100° C.

Nous avons utilisé un procédé se rattachant à la seconde méthode. L'agent libérateur d'ions OH^- sera l'urée que l'on fera réagir sur une solution de sulfate de cuivre à ébullition. LABANUKROM (15) a préparé le sultate 1.3.1 en utilisant aussi l'urée en solution aqueuse mais à température nettement inférieure.

On dissous 100 gr. de sulfate pentahydraté dans 3000 cm^3 d'eau. On porte à ébullition et on ajoute lentement 100 gr. d'urée sans arrêter l'ébullition. On laisse encore bouillir une quinzaine

de minutes. On laisse reposer, on décante, on lave à l'eau plusieurs fois, puis à l'alcool. On filtre et on laisse sécher à l'air. On obtient un sel vert foncé.

Dosage :	calc.	trouvé
% Cu	53,7	52,1
% $SO_4^=$	27,1	25,7
Cu/SO_4	3,00	3,06

Le dosage conduit à une teneur en eau d'humidité de 3,1 %. Ce sel mis à l'étuve à 130°C pendant une journée ne perd que 17 % de son eau d'humidité. Il correspondrait alors au sel 1.2.1/2. La thermogravimétrie montrera (Figure 7) qu'il s'agit d'eau d'humidité et non de constitution (voir à ce sujet REINDELL (41)).

Sulfate 1.3.1. - On peut dire que les méthodes utilisées pour obtenir le sel 1.2.0 peuvent, dans la plupart des cas, s'appliquer à la préparation du sel 1.3.1 . Il suffit en effet d'opérer à des températures nettement inférieures et en milieu moins concentré.

- L'action d'une base sur le sulfate de cuivre est utilisée par de nombreux auteurs (12) (45) (21) (39) . Nous avons utilisé cette méthode en faisant agir l'ammoniaque sur une solution chaude de sulfate de cuivre. Le résultat n'a pas été bon puisque le rapport Cu/SO_4 valait 3,7 au lieu de 4.

- L'hydrolyse de très nombreux composés en présence de $CuSO_4$ a été utilisée pour la préparation du sel 1.3.1 . Citons HgO, NiO, Na_2CO_3 (BINDER (39), MAILHE (46)), $NaCH_3COO$ (KRUGER (47)), $CO(NH_2)_2$ (LABANUKROM (15)), etc...

Nous avons essayé cette méthode en utilisant l'acétate de sodium. Le rapport a été trouvé égal à 3,8.

- La synthèse directe nous a permis d'obtenir un résultat correct. BINDER (39) et SABATIER (3) ont utilisé cette méthode. Ils utilisaient l'hydroxyde de cuivre bleu, ou "l'oxyde brun" ; BINDER signale d'ailleurs la moindre réactivité de ce dernier.

Nous avons procédé de la manière suivante. Dans une suspension d'hydroxyde (500 cm^3) contenant 0,29 mole, on verse

rapidement et en agitant énergiquement 250 cm^3 d'une solution conte nant 25 gr. de sulfate pentahydraté. On laisse réagir 15 minutes. décante et on lave à l'eau cinq ou six fois. On lave à l'alcool, o filtre et on sèche à l'air.

Trois essais différents ont donné les dosages suivants :

	calc.	trouvé (1)	trouvé (2)	trouvé (3)
% Cu	54,0	53,8	53,0	54,0
% SO_4	20,4	21,0	18,9	20,5
Cu/SO_4	4,00	3,87	4,24	3,98

Nous avons évidemment utilisé l'échantillon (3) dans la sui de nos expériences. Bien que la plupart des auteurs s'accordent pou reconnaître à ce sel une molécule d'eau d'hydratation, le problème semble plus complexe. BINDER (39) en portant le sel 1.3.1 à la température de 150°C pendant 50 heures obtient le sel 1.3.0 qui donne un diagramme X identique à celui du sel 1.3.1 . Il en déduit donc que la molécule d'eau est une molécule d'hydratation et non de constitution. Nous verrons plus loin que nous n'avons pas pu mettr en évidence le sel 1.3.0 par la thermogravimétrie. Par contre FONZES-DIACON (48) en reprenant les travaux de SMITH (49) a obtenu les deux sulfate 1.3.1 et 1.3.2 . Enfin J. GAUTHIER (20), en partant de l'acétate 1.3.2 a obtenu à 60°C le sel 1.3.1 vert et à température ambiante le sel 1.3.2 bleu pâle.

2 - Préparation du Sulfite cuivreux-cuivrique : Sel de Chevreul Cu_2SO_3 , $CuSO_3$, $2\ H_2O$. On sait que le sulfite cuivrique $CuSO_3$ n'existe pas. Par contre le sulfite cuivreux-cuivrique ou Sel de Chevreul connu depuis très longtemps, s'obtient facilement. Certains auteurs utilisent des procédés longs, peu pratiques et de faible rendement. Ainsi CAUSSE (50) fait agir une solution saturée d'acide sulfureux sur de la tournure de cuivre. En fait il est beaucoup plus pratique de mettre directement en présence les ions $SO_3^=$ et Cu^{++}. On peut donc faire barboter directement le gaz sulfureux dans une solution cuivrique ou, ce qui revient au même, y verser une solution d'acide sulfureux (BERTHIER (51)). En réalité, la méthode la plus simple déjà indiquée par cet auteur en 1843 semble être l'action d'un sulfite alcalin sur un sel

cuivrique. Nous verrons qu'il y a lieu de prendre certaines précautions si l'on veut obtenir un sel bien pur.

Dans 400 cm^3 d'une solution aqueuse contenant 75 gr. de $CuSO_4$, 5 H_2O on verse lentement et en agitant constamment 42 gr. de Na_2SO_3 dissous dans 1000 cm^3 d'eau. La solution devient verte puis marron clair. On laisse décanter plusieurs heures. On a alors une solution verte (S_1) et un précipité rouge brun (P_2). La solution (S_1) portée à ébullition laisse déposer un précipité rouge (P_1). Le précipité (P_2) filtré et séché ne semble pas homogène. On le fait alors bouillir avec le filtrat de (P_1). On recueille un précipité rouge vif (P_3).

Le sel obtenu doit contenir du cuivre sous les deux états cuivreux et cuivrique. On peut le vérifier par les deux réactions suivantes. On dispose un peu de produit mouillé sur un filtre en verre fritté et on ajoute de l'acide sulfurique dilué. La réaction suivante se produit :

$$Cu_2SO_3 , CuSO_3 , 2\ H_2O + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ CuSO_4 + 2\ SO_2 + Cu + 3\ H_2O$$

L'odeur de gaz sulfureux se perçoit nettement. Le filtrat bleu indique la présence de sulfate de cuivre. On vérifie facilement que le solide rose restant sur le filtre est du cuivre. Il dégage en effet des vapeurs nitreuses par action de l'acide nitrique concentré.

- Dosage de (P_1) et (P_3). Pour doser le cuivre on attaque la prise d'essai disposée sur un verre fritté par HNO_3 concentré. Une fois que tout est dissous on ajoute de l'acide sulfurique, de l'eau et on électrolyse. Pour doser l'ion sulfite, on met la prise d'essai dans un peu d'eau et on attaque par l'eau de brome saturée. Le sel de Chevreul se dissous puis un précipité blanc de bromure cuivreux apparaît qui se dissout lorsqu'on verse encore de l'eau de brome. On ajoute alors un excès d'eau de brome et l'on fait bouillir 1/2 heure sous la hotte en remplaçant au fur et à mesure l'eau qui s'évapore. On a alors une solution bleu clair où l'on dose l'ion $SO_4^{=}$.

Dosage :	calc.	trouvé (P_1)	trouvé (P_2
% Cu	49,3	48,6	48,4
% SO_3	41,4	40,3	41,3
Cu/SO_3	1,50	1,51	1,47

On utilisera donc le sel (P_1) qui, bien que lavé à l'alcool et séché à l'air, contient encore 1,3 % d'eau d'humidité.

3 - Thermogravimétrie des composés soufrés

La thermolyse de $CuSO_4$, $5\,H_2O$ (Figure 7) est trop connue pour que nous nous étendions longtemps. Notons seulement au point A une légère inflexion. Ce point correspondrait exactement au sel 1.1.$\bar{1}$. nous allons voir si c'est vraiment de ce composé qu'il s'agit.

Sulfate 1.1.$\bar{1}$ (Figure 7). Ce sel ne subit aucune variation de poids jusque vers 650°C. Ensuite il perd lentement de l'anhydride sulfurique pour aboutir à l'oxyde de cuivre aux environs de 800° Il semble donc improbable que ce soit lui qui apparaisse aux environs de 740°C dans la décomposition du sulfate neutre. Or, TEREM et TUGTEPE (52) ont étudié la décomposition thermique du sulfate pentahydraté. Ils ont utilisé une montée de température linéaire et obtenu le sel 1.1.$\bar{1}$ aux environs de 850°C. Nous avons vu que BINDER (39) obtenait ce sel par chauffage du sulfate neutre à 650°C. Nous-mêmes l'avons obtenu à 600°C seulement.

Le domaine de formation et la limite supérieure d'existence de ce sel sont donc bien mal définis. La vitesse de chauffe est certainement la cause principale de divergence entre les expériences. Mais les différences énormes que l'on remarque permettent de dire qu'il y a superposition d'autres causes plus complexes.

Sulfate 1.2.0 et Sulfate 1.3.1 (Figure 7). Le sel 1.2.0 est stable jusque vers 320°C, puis il perd deux molécules d'eau pour donner un mélange d'oxyde de cuivre et de sulfate. Ce dernier se décompose ensuite lui aussi en CuO.

Le sel 1.3.1 est moins stable, puisque pratiquement dès 200°C il perd du poids. De cette température à 430°C, température

à laquelle il se trouve entièrement sous forme du mélange $CuSO_4$ + 3 CuO, il n'y a aucun palier. Nous n'avons donc pas pu dissocier la perte de la molécule d'eau d'hydratation de celle des trois molécules d'eau des trois $Cu(OH)_2$. Nous n'avons donc pas pu mettre en évidence le sel 1.3.0 de BINDER (39).

Sel de Chevreul (Figure 8) - Nous pouvons diviser cette courbe en quatre parties : AB, BC, CD et DE. La simple mesure des pertes de poids est insuffisante pour affirmer que l'on se trouve à telle température en présence de tel composé.

- Nous analyserons tout d'abord le résidu. Celui-ci sera fortement agité dans un peu d'eau. On obtient un précipité noir surmonté d'une solution bleue. Le résidu contenait donc du sulfate 1.0.0 . La perte de poids en fin d'expérience indiquait pour le résidu une masse formulaire d'environ 319. Sont donc possibles les mélanges :

(1) $CuSO_4$ + 2 CuO

(2) $CuSO_4$ + Cu_2S

(3) 2 $CuSO_4$

La solution (3) est exclue puisqu'il restait un produit noir après traitement du résidu par l'eau. Ce solide noir traité par l'acide sulfurique dilué se dissous entièrement. De plus, il ne donne lieu à aucun dégagement de vapeurs nitreuses par action d'acide nitrique concentré. Le résidu peut donc s'écrire : $CuSO_4$ + 2 CuO .

- D'autre part ETARD (53) indique qu'à 180°C (°) le sel de Chevreul perd SO_2 + 2 H_2O. On se trouverait approximativement sur la courbe au point C. Deux réactions ont donc pu se produire :

$CuSO_3$, Cu_2SO_3 , 2 H_2O ---→ SO_2 + 2 H_2O + Cu_2SO_3 + CuO

" " " ---→ " " + $CuSO_3$ + Cu_2O

(°) Les températures sont ici plus fortes. Cela tient au fait que nous opérons en température linéairement croissante.

or le sulfite cuivrique n'a jamais été préparé alors que le sulfit cuivreux existe. La première réaction s'est donc produite seule. L sulfite cuivreux s'oxyde ensuite rapidement en sulfate cuivreux suivant la réaction :

$$Cu_2SO_3 + 1/2\ O_2 \longrightarrow Cu_2SO_4$$

Enfin le sulfate cuivreux s'oxyde en sulfate cuivrique suivant la réaction déjà indiquée par RECOURA (54) :

$$Cu_2SO_4 + 1/2\ O_2 \longrightarrow CuSO_4 + CuO \quad \text{(point D)}$$

- Il y a donc tout lieu de penser que le schéma réactionnel peut s'écrire ainsi :

$$CuSO_3 , Cu_2SO_3 , 2\ H_2O \xrightarrow[-SO_2\ -2\ H_2O]{200\text{-}240°C} Cu_2SO_3 + CuO \xrightarrow[+1/2\ O_2]{\quad}$$

$$\longrightarrow Cu_2SO_4 + CuO \xrightarrow[+1/2\ O_2]{350°C} CuSO_4 + 2\ CuO$$

Ces divers états s'interpénètrent d'ailleurs, chaque réaction commençant avant que la précédente soit terminée.

CHAPITRE VI - NITRATES et NITRITE

1 - Préparation des Nitrates

A) Nitrate neutre 1.0.3 - Nous avons utilisé un produit pur du commerce en vérifiant que sa teneur en cuivre était exactement la même que la teneur théorique. Ce sel est, en effet, très hygroscopique.

B) Nitrate basique 1.3.0 - Ce sel compte parmi les sels basiques de cuivre les plus connus. PROUST signalait déjà son existence en 1799. On retrouvera donc toutes les méthodes générales utilisées pour l'obtention des sels basiques. Dans toutes ces méthodes, il importe cependant de choisir, parmi celles qui donnent un composé pur, la plus facile à réaliser.

1/ La décomposition du sel neutre a été la première méthode utilisée. GERHARDT (55), GLADSTONE (56), BOURGEOIS (57), et LECUIR (9) chauffaient à l'air libre le nitrate neutre. ATANESCO (58) chauffe en tube scellé jusqu'à 300°C une solution de nitrate de cuivre filtrée après avoir longtemps bouilli au contact de carbonate de sodium. Nous n'avons pas utilisé cette méthode bien qu'elle donne des résultats assez précis d'après les dosages de BOURGEOIS et d'ATANESCO. En effet l'expérience nous a montré qu'il est souvent délicat et même aléatoire de vouloir préparer un sel basique par chauffage du sel neutre.

2/ L'action d'une base est décrite par de très nombreux auteurs. Citons seulement LABANUKROM (15) qui utilise la soude en solution diluée, REINDELL (59) la potasse, Van BEMMELEN (60) l'ammoniaque.

3/ L'utilisation d'ions OH^- provenant de l'hydrolyse d'un composé tiers semble être la méthode la plus pratique. DUBSKY, TESARIK et OKAC (21) font réagir en solution l'acétate de cuivre sur du nitrate de calcium. ROUSSEAU (61) opère avec du marbre et du nitrate neutre en tube scellé et à haute température. L'urée fut utilisée par BOURGEOIS (57) mais en tube scellé et à 130°C.

Enfin LABANUKROM (15) indique que la proportion urée/nitrate neutre peut varier dans de larges limites, sans que pour cela l'on cesse d'obtenir le nitrate basique 1.3.0 .

4/ La synthèse directe a été réalisée par SABATIER (3) qui fait réagir les hydrates de cuivre brun ou bleu. Dans les deux cas il obtient le nitrate basique 1.3.0 .

Nous avons utilisé l'hydrolyse de l'urée. C'est un procédé simple et qui donne de bons résultats.

On pèse 50 gr. de nitrate à trois molécules d'eau que l'on dissous dans 1000 cm^3 d'eau. On chauffe jusque vers 90°C puis, tout en agitant et en maintenant cette température, on ajoute lentement 1000 cm^3 d'une solution d'urée presque saturée. On lave et on décante plusieurs fois à l'eau chaude et à l'eau froide. On filtre, on rince à l'alcool et on sèche à l'air. On obtient un précipité bleu-vert très fin et de densité apparente extrêmement faible.

Dosage :	calc.	trouvé
% Cu	52,9	53,0
% N	5,83	5,9
$Cu/(NO_3)_2$	4,00	3,96

2 - Préparation du Nitrite 1.3.0

Le nitrite neutre de cuivre n'existant pas, nous avons préparé uniquement le sel 1.3.0 .

Ce sel a été préparé par Van der MEULEN (90) pour la première fois. Par la suite, les différents auteurs ont toujours utilisé sa méthode. Citons BASSET et DURRANT (91) LABANUKROM (15) et surtout DUBSKY, TESARIK et OKAC (21) qui, dans leur mémoire de 1930, ont étudié le mécanisme de la réaction et le meilleur moyen d'obtenir le nitrite pur.

Rappelons brièvement cette méthode :

On prépare deux solutions aqueuses, l'une contenant 250 gr. de $CuSO_4$, 5 H_2O dans 1000 cm^3 , l'autre 85 gr. de nitrite de potassium dans 250 cm^3.

On verse lentement la première dans la seconde en agitant constamment ; on ajoute 1 litre d'alcool à 95°. On décante et on

abandonne le filtrat. On opèrera trois filtrations, la solution laissant continuellement déposer des cristaux.

- la première après 2 heures
- la seconde après 24 "
- la troisième après 48 " (après avoir porté le filtrat à 35°C)

Nous utiliserons le produit résultant de la deuxième filtration que le dosage a indiqué être le plus pur.

Dosage :	calc.	trouvé
% Cu	56,7	56,5
% N	6,25	6,2
$Cu/(NO_2)_2$	4,00	4,02

Tout le procédé repose sur l'insolubilité du sulfate de potassium dans l'alcool à 50 %. Il est donc important de ne pas utiliser de nitrite de sodium. Celui-ci conduirait à la formation de sulfate de sodium qui est beaucoup plus soluble dans l'alcool à 50 % que le sulfate de potassium. On obtient dans ce cas des précipités de nitrite basique contenant des quantités considérables d'ion sulfate.

3 - Thermogravimétrie (Figure 9)

Nitrate neutre 1.0.3 - Il se décompose rapidement à partir de 100°C . On sait que le nitrate anhydre n'a jamais été atteint par chauffage du nitrate 1.0.3 . Celui-ci se décompose avant de perdre entièrement son eau d'hydratation (LECUIR et LECUIR (64)). La cassure ne correspond pas au sel basique 1.3.0 . Celui-ci devrait exister théoriquement à la hauteur du point A . En fait, notre chauffage est beaucoup trop rapide pour obtenir le sel 1.3.0 BOURGEOIS (57) a obtenu des cristaux de sel 1.3.0 en chauffant très lentement au bain de sable du nitrate neutre pendant douze heures. Cette cassure est probablement l'amorce d'un palier devant conduire au sel 1.3.0 , mais celui-ci est décomposé au moment même de sa formation.

Nitrate 1.3.0 - La thermogravimétrie de ce sel vient confirmer nos assertions précédentes. Il se décompose en effet à part de 220°C et dès 300°C nous avons de l'oxyde de cuivre.

Nitrité 1.3.0 - Il se comporte comme le précédent. Il est un peu moins stable puisque le passage à l'état de CuO se fait ent 200°C et 280°C.

CHAPITRE VII - MALACHITE

Carbonate monobasique de cuivre ou Malachite -

Ce sel est connu depuis fort longtemps. GROGER (65) et PICKERING (66) le préparaient par action du carbonate de sodium sur une solution de sulfate de cuivre. Ce procédé a été perfectionné depuis par C.T. HSU (67) et J. GAUTHIER (2). Nous avons suivi la méthode indiquée par ce dernier auteur.

On dissout 1 mole de carbonate de sodium dans 1000 cm^3 d'eau. Dans cette solution constamment agitée, on verse lentement 1000 cm^3 d'une solution contenant 0,9 mole de sulfate de cuivre. On obtient un précipité bleu pâle très léger que l'on abandonne. Au bout de 24 heures il s'est transformé en un précipité vert qui se décante bien. On lave plusieurs fois à l'eau par décantation. On filtre, on rince à l'alcool, on sèche à l'étuve à 100°C. Plus qu'au pourcentage exact de cuivre correspondant à la formule 1.1.1/2, nous nous attacherons, en vue de l'étude magnétique ultérieure à :

- la valeur du rapport Cu/CO_3 qui doit être égal à 2 ;
- l'absence d'ions $SO_4^=$ (sous forme de sulfate 1.3.1)

Dosage :	calc. (sel 1.1.1/2)	calc.(sel 1.1.0)	trouvé
% Cu	55,2	57,5	56,7
% C	5,22	5,43	5,42
Cu/CO_3	2,00	2,00	1,98
M	230	221	224 d'après % Cu 221 d'après % C

L'étude de la courbe thermogravimétrique (Figure 10) conduit à une masse moléculaire du même ordre. En effet, le corps restant dans la nacelle est de l'oxyde cuivrique pur. Le dosage a donné une teneur de 80,05 % de cuivre (% Cu théorique : 79,9). De plus le palier est rigoureusement plat et nous avons atteint la température de 532°C .

La perte mesurée a été de 29,4 %. Cela conduit à une masse moléculaire de 225. La première partie de la courbe ne permet pas d discerner le départ de l'eau d'hydratation ou d'humidité de celui d gaz carbonique et de l'eau provenant de la décomposition. Comme l'indique J. GAUTHIER (2) l'eau d'hydratation ou d'humidité semble être de l'eau adsorbée. On peut donc représenter la malachite par la formule : $CuCO_3$, $Cu(OH)_2$, aq.

Figure 1 $Cu(OH)_2$

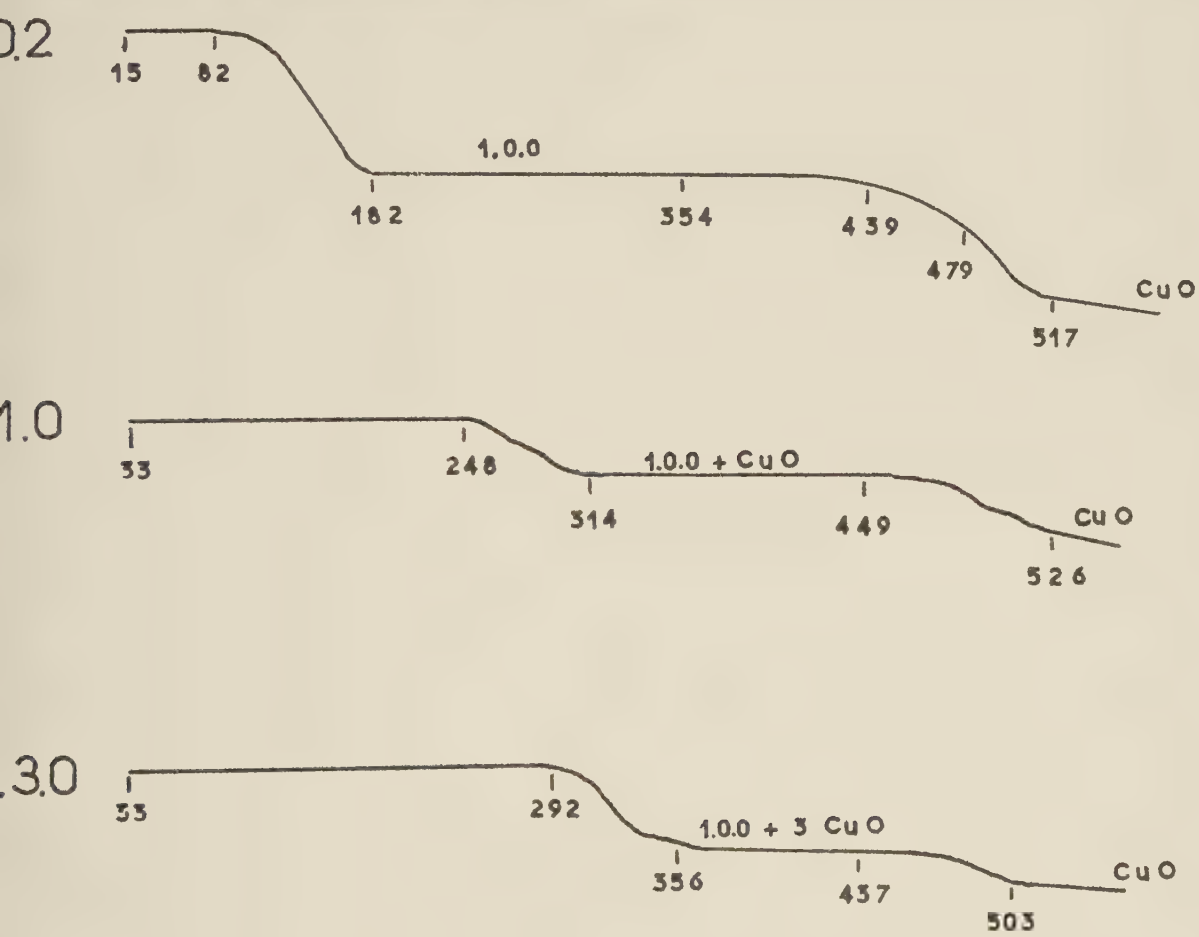


Figure 2 Chlorures

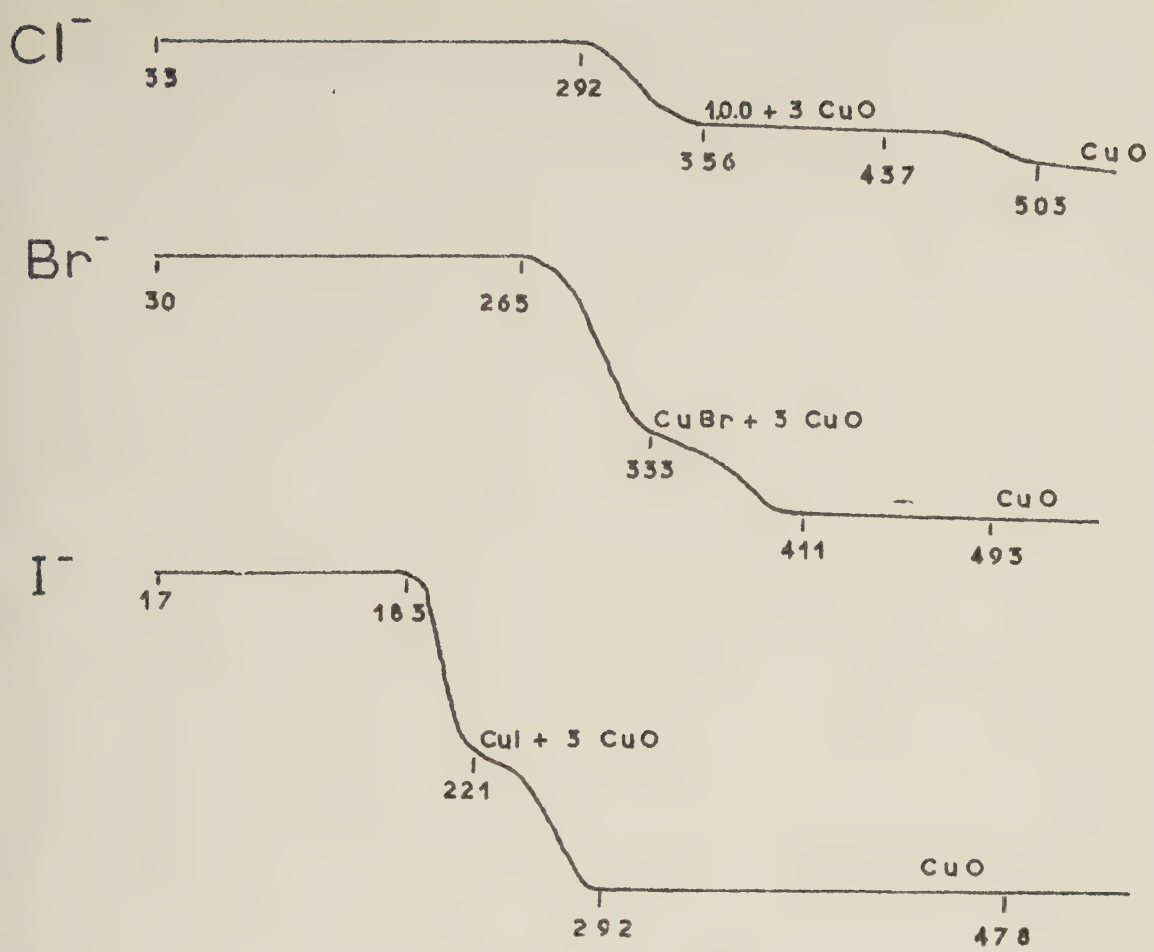


Figure 3 Halogénures 1.3.0

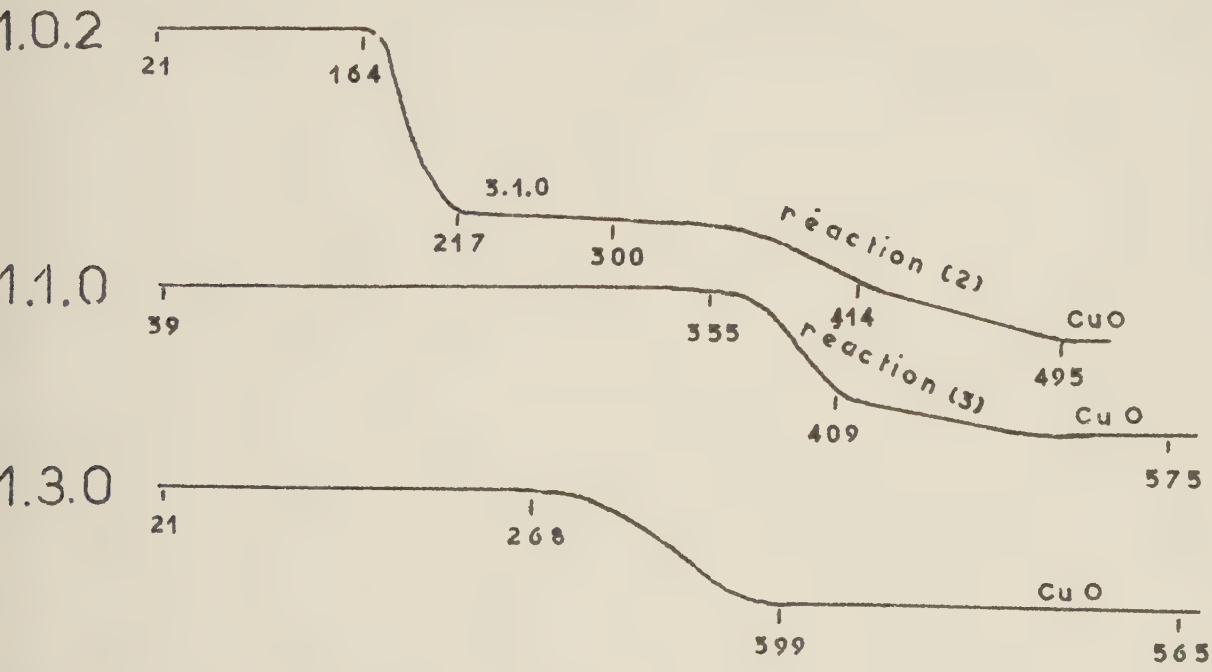


Figure 4 Fluorures

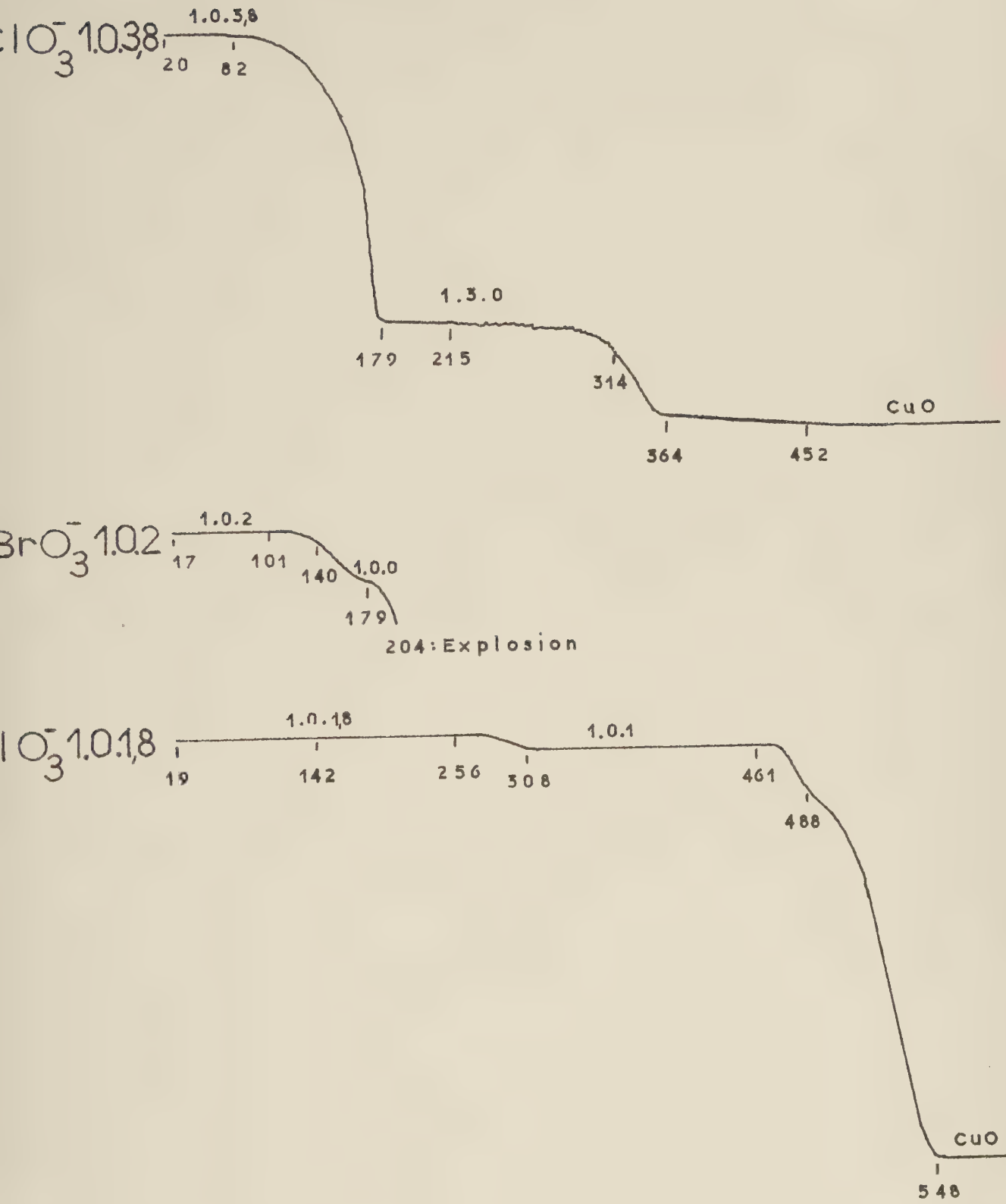


Figure 5 Halogénates neutres

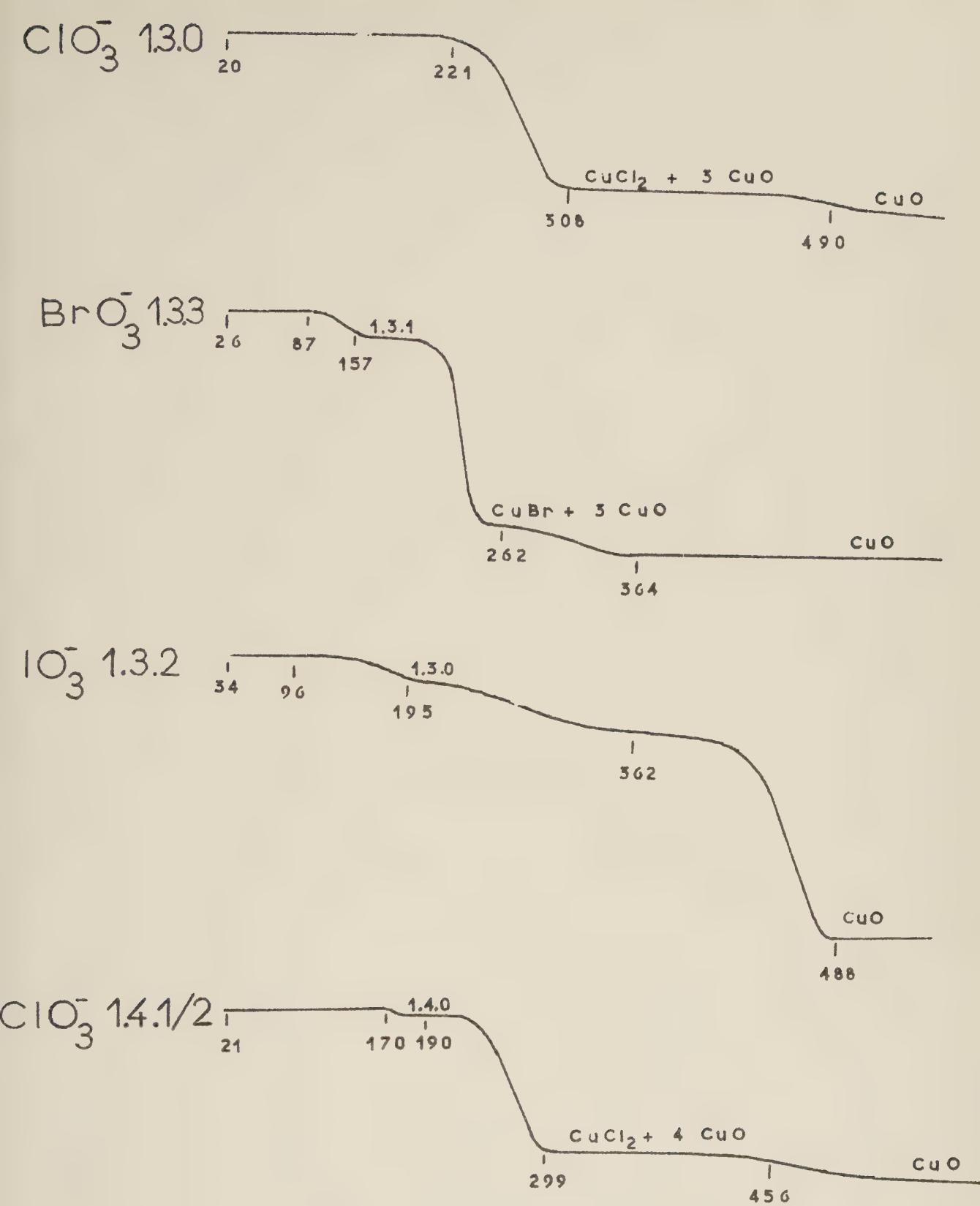


Figure 6 Halogénates basiques

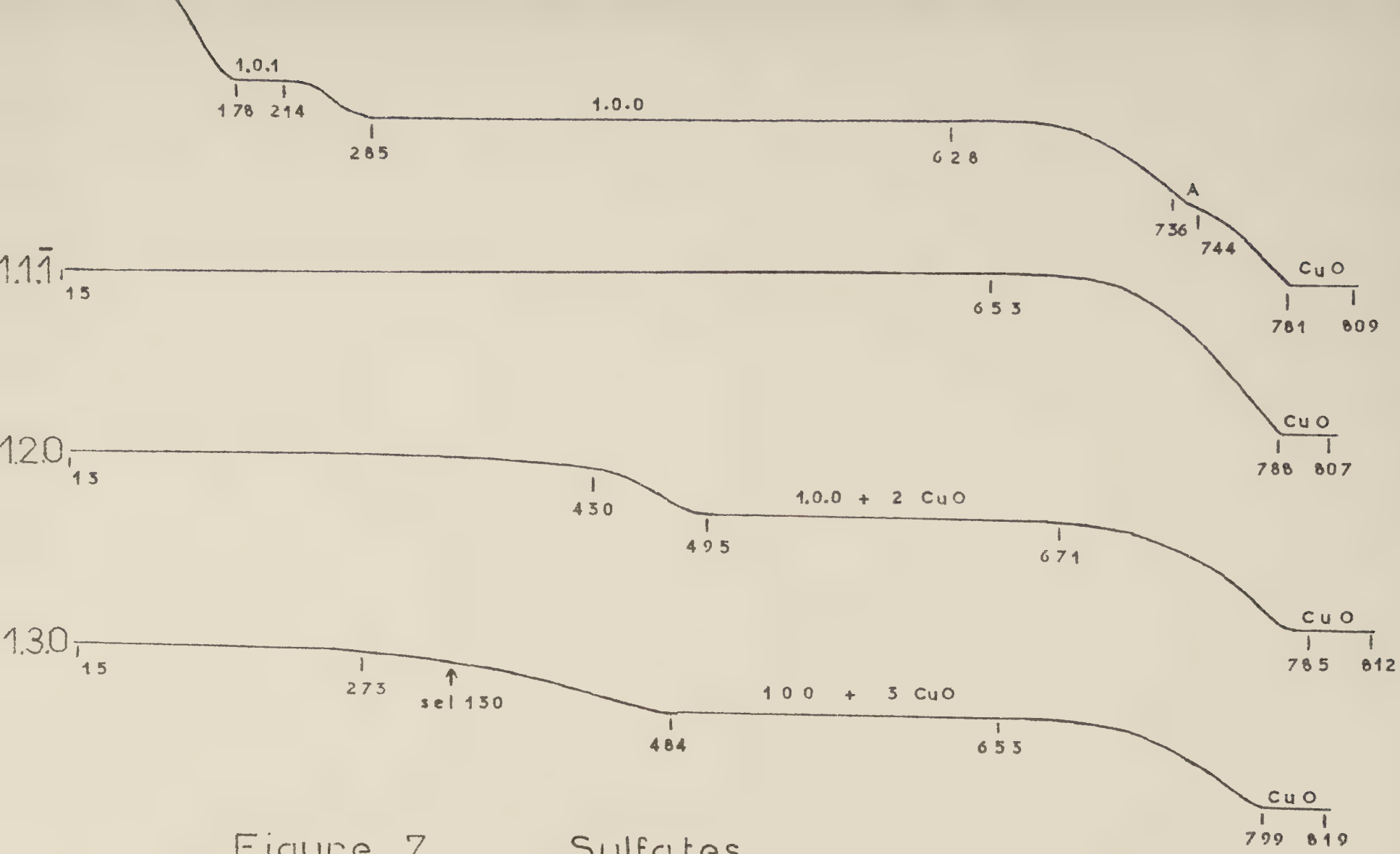


Figure 7 Sulfates

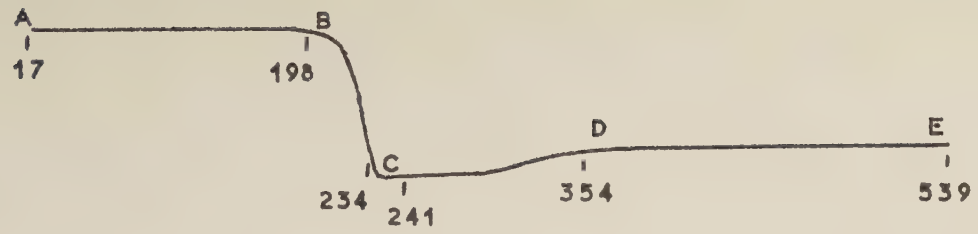


Figure 8 Sel de Chevreul

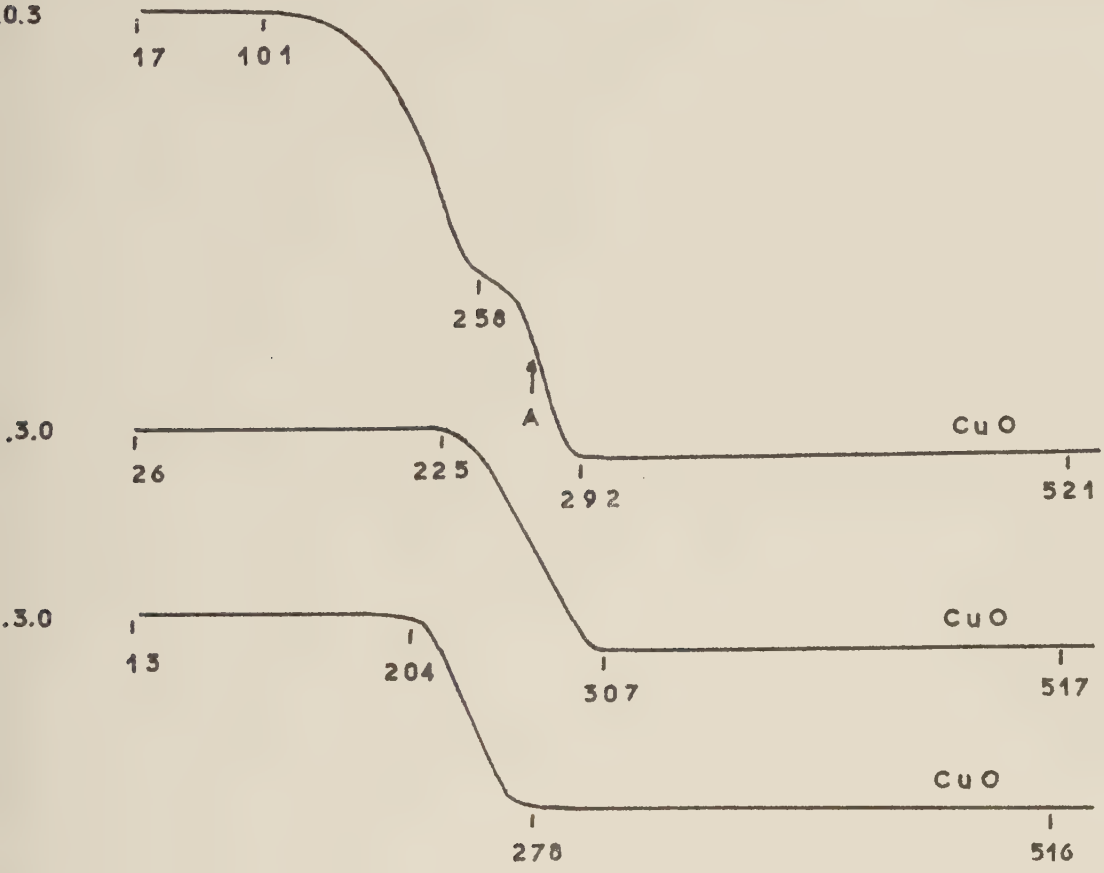


Figure 9 Nitrates et Nitrite

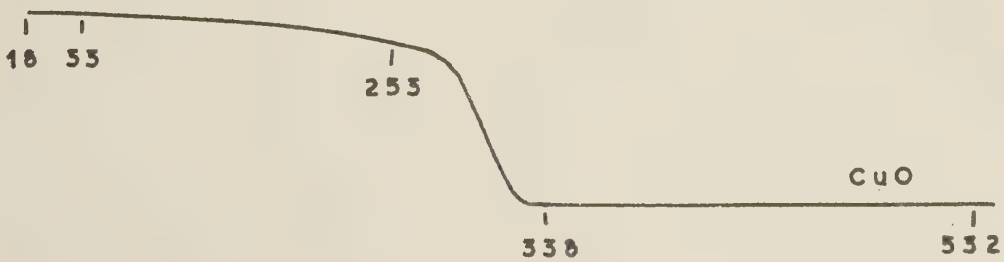


Figure 10 Malachite

DEUXIEME PARTIE

ETUDE THERMOMAGNETIQUE

-=-=-=-

CHAPITRE I - GENERALITES

La thermomagnétochimie, c'est-à-dire l'étude du coefficie d'aimantation d'un composé chimique en fonction de la températur est une science relativement récente. Elle a été fondée par Pier Curie vers la fin du siècle dernier. Les symboles utilisés n'aya pas la même signification dans les ouvrages français et étranger les quelques lignes qui suivent ont pour but de définir exacteme les symboles que l'on rencontrera par la suite.

Coefficient d'aimantation - Pour une substance dia ou par magnétique la susceptibilité magnétique x (kappa) (nommée aussi susceptibilité magnétique volumique) peut être définie par :

$$x = \frac{J}{H}$$

H étant le champ

J étant l'intensité d'aimantation définie par $J = \frac{dM}{dv}$ c'est-à-dire le moment magnétique par unité de volume.

- De même on définit le coefficient d'aimantation X (chi) (nommé aussi susceptibilité magnétique spécifique) par l'équatio

$$X = \frac{\sigma}{H}$$

σ (sigma) étant l'intensité d'aimantation par unité de masse définie par :

$$\sigma = \frac{dM}{dm}$$

On voit que l'on aura :

$$X = x \cdot \frac{dv}{dm} = \frac{x}{d} \qquad (d : \text{masse volumique})$$

On démontre que x est un nombre pur. X aura donc les dimensions de l'inverse d'une masse spécifique. Il s'exprimera donc en cm^3/g. dans le système C.G.S.E.M .

Les corps diamagnétiques ont des coefficients d'aimantation de l'ordre de 10^{-6} et ceux des corps paramagnétiques sont compris entre 10^{-3} et 10^{-5}.

Coefficient d'aimantation molaire - Soit le corps A_xB_y de masse molaire M. Soit X son coefficient d'aimantation (ou susceptibilité magnétique spécifique). On définit son coefficient d'aimantation molaire par :

$$X_M = M \cdot X$$

Coefficient d'aimantation atomique - Supposons le corps A_xB_y fortement paramagnétique, le paramagnétisme étant dû uniquement à l'élément A. L'élément B est diamagnétique et l'élément A a un diamagnétisme sous-jacent. Soit D la somme du diamagnétisme de ce composé, on écrira :

$$X_A = \frac{X_M - D}{x} \qquad (-D \text{ est positif})$$

X_A est une grandeur caractéristique du paramagnétisme de l'atome A dans le composé A_xB_y . (Par la suite lorsque nous parlerons du coefficient d'aimantation atomique d'un sel de cuivre, il sera évidemment question du coefficient d'aimantation atomique de l'atom de cuivre dans ce sel).

- Loi de CURIE-WEISS

De très nombreux sels paramagnétiques suivent la loi de Curie-Weiss, loi qui peut s'exprimer par la formule :

$$X_A = \frac{C}{T - \theta}$$

C constante de Curie-Weis
θ température de Curie-We
T température absolue

Dans certains cas θ est nul. La formule devient :

$$X_A = \frac{C}{T} \qquad \text{(Loi de CURIE)}$$

(Nous avons préféré utiliser pour θ le nom de température de Curie-Weiss et non, comme certains auteurs, température de Curie. Cela peut en effet prêter à confusion avec la température du point de Curie, température à laquelle les corps ferromagnétiques deviennent paramagnétiques).

En pratique, on porte $1/X_A$ en fonction de T. Si, dans un intervalle de température donné, on obtient une droite, le corps suivra la loi de Curie-Weiss dans cet intervalle. C sera l'inverse de la pente et θ l'abcisse du point où la droite coupera l'axe des températures. Si le corps suit la loi de Curie la droite passera par l'origine.

Moment magnétique exprimé en magnétons de BOHR - La théorie de Langevin relative au paramagnétisme aboutit à la formule suivante :

$$X_A = \frac{N \mu^2}{3kT}$$

μ	(mu)	moment magnétique d'un atome
k		constante de BOLTZMANN
N		nombre d'AVOGADRO
T		température absolue

formule qui peut s'écrire :

$$\mu = \frac{\sqrt{3 R X_A T}}{N} \qquad \text{en C.G.S.E.M.}$$

Prenons comme unité de moment magnétique la magnéton de Bohr, c'est-à-dire le moment magnétique de l'atome d'hydrogène. Celui-ci a pour valeur :

$$B = \frac{h e}{4 \pi . m . c} = 0{,}9275 . 10^{-20} \text{ C.G.S.E.M}$$

h constante de Planck ; e charge de l'électron en C.G.S.E.S ; m masse de l'électron en C.G.S. ; c vitesse de la lumière en C.G.S.

On a donc :

$$\mu_B = 2{,}83 \sqrt{X_A . T} \text{ magnétons de BOHR (1)}$$

On voit que l'on n'a le droit d'écrire

$$\mu_B = 2{,}83 \sqrt{C} \text{ magnétons de BOHR (2)}$$

que lorsque le composé suit la loi de Curie ($X_A . T = C^{te}$).

En fait de nombreux auteurs ont pris l'habitude de comparer, pour les différents sels d'un même cation, non pas les valeurs de C mais celles de μ_B calculées avec la relation (2), même si certains composés ne suivent pas la loi de Curie mais seulement celle de Curie-Weiss.

Nous donnerons donc à la page 67 un tableau indiquant pour chaque composé la valeur de μ_B calculée par la relation (2).

Nous rappelons que la valeur du moment magnétique peut être atteinte théoriquement par la formule : $\mu_B = \sqrt{n(n+2)}$ magnétons de BOHR, si n est le nombre d'électrons célibataires.

Dans le cas du cuivre, n vaut 1 ; donc $\mu_B = \sqrt{3} = 1{,}73$ magnétons de BOHR. En fait la valeur trouvée expérimentalement est toujours supérieure.

PRINCIPE DES MESURES MAGNETIQUES PAR LA METHODE DE FARADAY (°)

On sait que tout corps de masse m, de coefficient d'aimantation X, placé dans un champ H en un endroit où le gradient de celui-ci vaut dH/dx, subit une force F telle que :

$$F = m X H \frac{dH}{dx}$$

Il suffit donc en théorie de placer, entre les pôles d'un aimant et au même endroit, successivement deux échantillons de masses m_1 et m_2 et de coefficients d'aimantation X_1 et X_2. La mesure des forces F_1 et F_2 donnera :

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{m_1 X_1}{m_2 X_2}$$

et si l'on connait l'un des deux coefficients d'aimantation, X_1 par exemple, on pourra en déduire l'autre.

(°) Les travaux de C. COURTY (89) (88), relatifs aux précautions expérimentales nécessaires pour réaliser des mesures correctes, nous ont été très utiles.

$$X_2 = \frac{m_1 X_1}{F_1} \cdot \frac{F_2}{m_2} = k. \frac{F_2}{m_2}$$

Dans la pratique on se placera à l'endroit où le produit H . dH/dx est maximal et cela pour deux raisons :

1/ Pour une masse m donnée la force F sera maximale, la précision le sera donc aussi.

2/ L'échantillon aura toujours une certaine épaisseur. Il importe, pour la reproductibilité de l'expérience, qu'il se trouve toujours dans une zone où H. dH/dx ait la même valeur. Ce sera la zone du maximum qui répondra le mieux à cette condition.

On aurait donc avantage à avoir un maximum le plus aplati possible. Or plus le maximum est aplati, plus la force est faible, donc la précision médiocre.

On utilisera donc un compromis entre :

- pièces polaires rapprochées : F/m grand --> bonne précision
  : Max. aigu --> mauvaise reproductibilité
- pièces polaires écartées : F/m petit --> précision médiocre
  : Max. aplati -> bonne reproductibilité.

Ce choix d'ailleurs sera influencé par des facteurs extérieurs, en particulier par des facteurs d'ordre stérique.

Deux autres facteurs viennent compliquer la méthode : le support de l'échantillon et la poussée magnétique dûe au fait que l'on opère dans un milieu matériel.

Nous avons supprimé pratiquement le second facteur en opérant dans l'hélium. Ce facteur n'est important que si l'on opère dans l'air à cause du fort paramagnétisme de l'oxygène ($X = 107,8. 10^{-6}$). L'hélium par contre a un diamagnétisme extrêmement faible ($X = -0,47 . 10^{-6}$).

La correction due au support est importante. La nacelle contenant le produit sera choisie en matière rigoureusement diamagnétique. Nous entendons par là que non seulement son coefficient

d'aimantation doit toujours être négatif, quelle que soit la température, mais qu'il ne doit en outre absolument pas varier avec celle-ci. Moyennant quoi l'on peut écrire les équations :

- nacelle vide $F_n = m_n X_n H \cdot dH/dx$

m_n masse de la nacelle

X_n coeff. d'aimantation de la nacelle

- nacelle + produit $F = m_n X_n H \cdot dH/dx + m X H \cdot dH/dx$

m masse de produit

X coeff. d'aimantation du produit

On en tire : $F - F_n = m X H \cdot dH/dx$ (1)

On répète l'opération avec la substance étalon

$$F_e - F_n = m_e X_e H \cdot dH/dx \qquad (2)$$

En comparant (1) et (2) l'on a

$$X = \frac{m_e X_e}{F_e - F_n} \cdot \frac{F - F_n}{m} = k \cdot \frac{F - F_n}{m}$$

La constante k est déterminée une fois pour toutes, à condition de ne pas changer la topographie du champ. En effet k ne dépend que d'elle puisque l'on a :

$$k = \frac{m_e X_e}{F_e - F_n} = (H \cdot dH/dx)^{-1}$$

CHAPITRE II - APPAREILLAGE

Toute mesure magnétique basée sur la méthode de Faraday nécessite deux éléments : un premier élément qui crée un champ magnétique non uniforme et un second qui mesure la force exercée sur l'échantillon. Nous avons utilisé un électro-aimant et une balance à fléau.

1 - L'électro-aimant et son alimentation stabilisée ont été construits au Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Lyon. La description complète du système redresseur stabilisateur et de l'électro-aimant lui-même a été publié aux Annales de l'Université de Lyon (J. GAUTHIER (68)).

Nous indiquerons seulement que ce système fournit une intensité maximale parfaitement stabilisée de 250 mA. L'électro-aimant comporte deux bobines de 40.000 tours de fil chacune, ce qui fait au maximum 20.000 ampères.tours . Les pièces polaires sont représentées ci-dessous (Figure c).

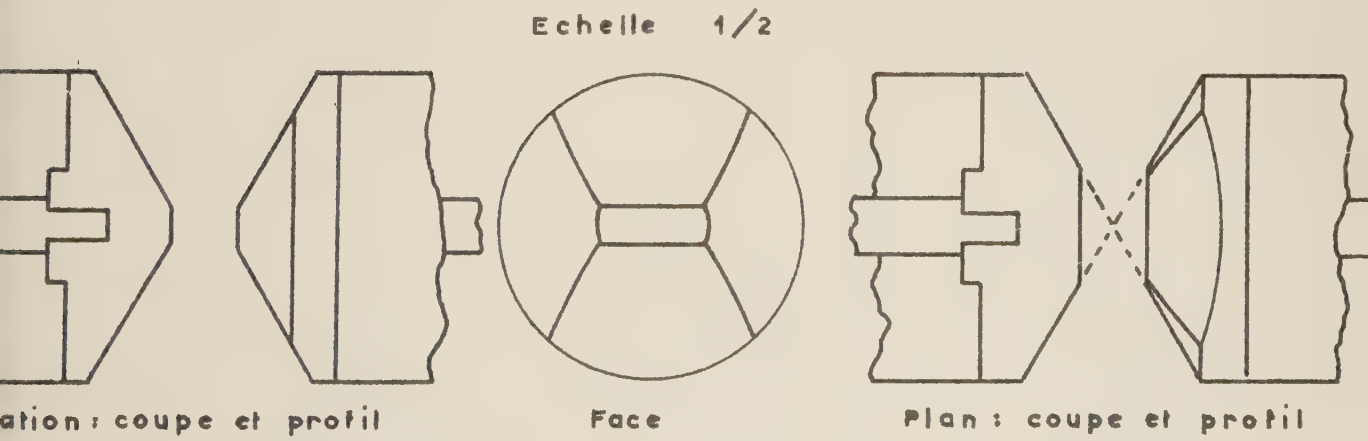


Figure c

2 - La balance utilisée est une balance Ugine-Eyraud à rééquilibrage magnétique. Cette balance a été suffisamment décrite par ailleurs (87) pour que nous passions très rapidement. On sait qu'une différence de poids ou de force F est donnée par la formule :

$$F = k\,(V_2^2 - V_1^2)$$

V_1 et V_2 sont les potentiels lus sur un millivoltmètre électronique Tacussel relié à la balance. k est un facteur de proportionalité déterminé au moyen d'une expérience précédente où F est connue (on opère au moyen de cavaliers étalons).

L'ensemble de la balance est étanche, ce qui permet de travailler sous l'atmosphère désirée. Cette balance est séparée de l'électro-aimant par une tôle de fer doux de 4 mm d'épaisseur et de 2 m sur 1 m. Cette tôle a pour but de rendre nulle l'action déjà négligeable du champ créé par l'électro-aimant sur le reéquilibrage magnétique de la balance.

(Pour ce paragraphe ainsi que pour tout le chapitre, voir le schéma général de l'appareillage Figure 11)

3 - Accessoires

a) Nacelle et tube laboratoire - L'échantillon a été placé dans une nacelle en plexiglas non bouchée (Figure d), suspendue par un fil de cuivre pur. La plupart du temps le produit a été pastillé avec une pastilleuse en bronze phosphoreux (pour éviter le contact du sel avec un corps ferromagnétique dont il pourrait entraîner des parcelles. Les pastilles avaient 9 mm de diamètre sur 2,5 mm d'épaisseur. Lorsqu'il était impossible de pastiller l'échantillon (poudre

Echelle 1/1

Figure d Figure e

① pole des cavités : étalonnage

② rééquilibrage magnétique

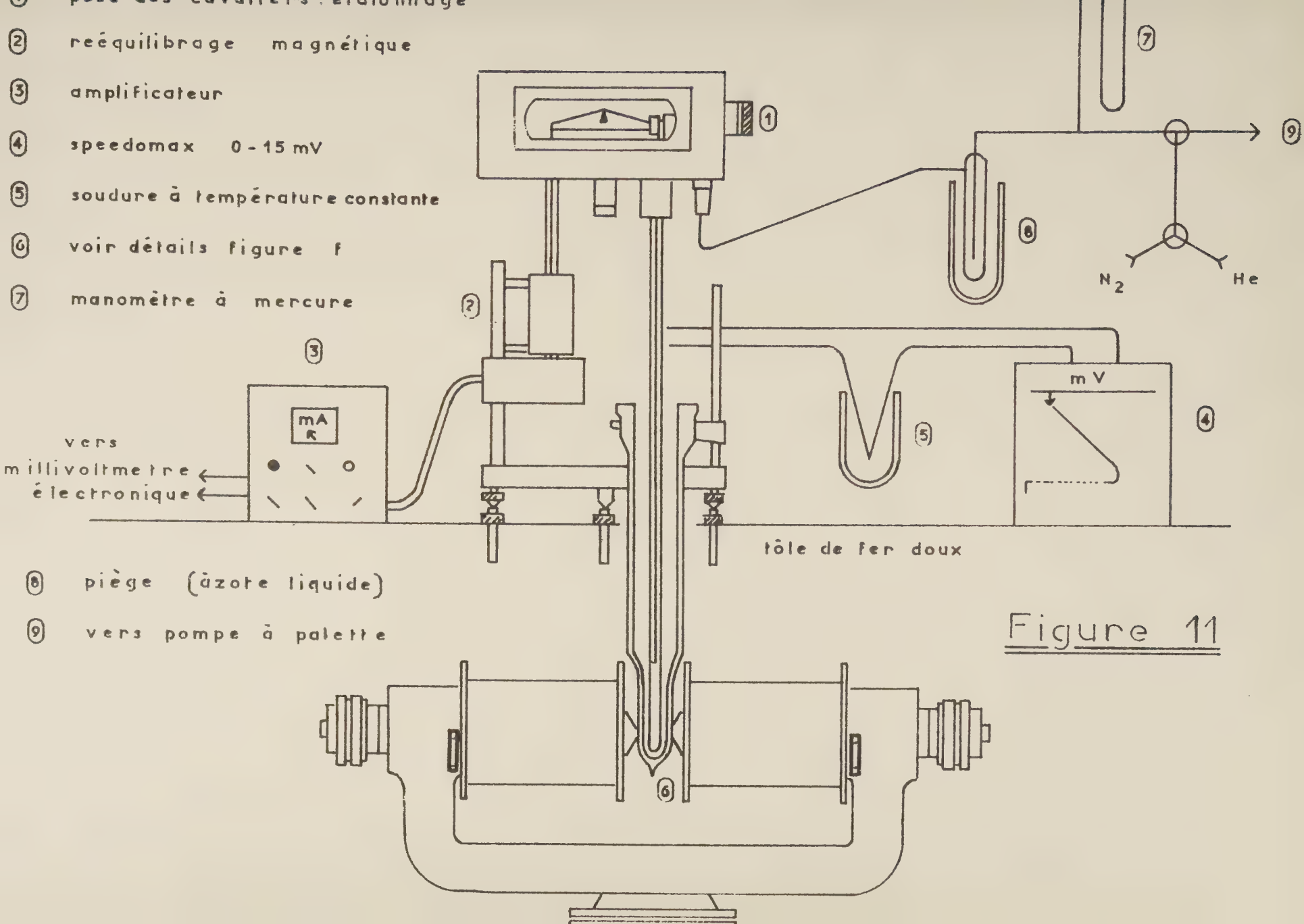
③ amplificateur

④ speedomax 0 - 15 mV

⑤ soudure à température constante

⑥ voir détails figure f

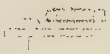
⑦ manomètre à mercure



⑧ piège (azote liquide)

⑨ vers pompe à palette

Figure 11



trop fine) celui-ci était simplement tassé au fond de la nacelle. Enfin pour trois sels se décomposant facilement ($CuBr_2$; $Cu(ClO_3)_2$ aq. ; CuF_2 , 2 H_2O) nous avons utilisé une nacelle en pyrex hermétiquement fermée par un rodage (Figure e).

La nacelle se trouve à l'intérieur d'un tube laboratoire. Celui-ci a, dans sa partie inférieure, l'aspect ci-dessous (Figure f)

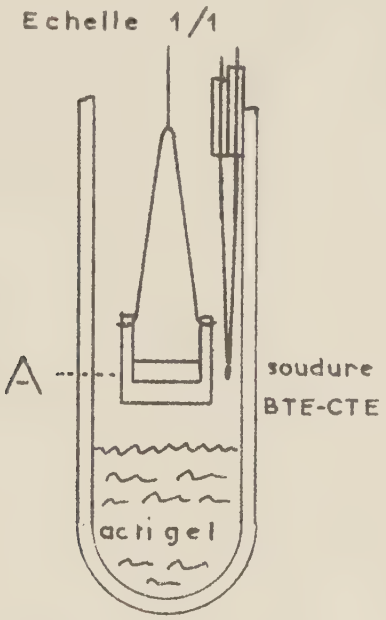


Figure f

La soudure du thermocouple est à la hauteur où se trouvera l'échantillon pendant l'expérience. Le gradient de température varie, nous le verrons plus loin, verticalement. Le thermocouple ressort, dans le haut du tube laboratoire au moyen de deux tubes Covar. Nous allons voir aussi le rôle de l'actigel.

b) Système réfrigérant et atmosphère utilisée. Le vase Dewar représenté sur la Figure 11 a une profondeur de 65 cm et un diamètre intérieur de 8 cm dans sa partie la plus large. Il se rétrécit dans l'entrepôle où son diamètre interne n'est plus que de 3 cm. Cette dernière partie du vase Dewar a été désargentée ; cela pour voir l'échantillon afin de bien le centrer dans le tube laboratoire.

Au début d'une expérience, on met de l'azote liquide dans la partie rétrécie du vase Dewar. L'angle solide sous lequel, du niveau de l'azote liquide, on voit l'ouverture du vase Dewar est extrêmement faible. La montée de température se fera lentement et régulièrement comme l'indique la courbe ci-dessous (Figure g).

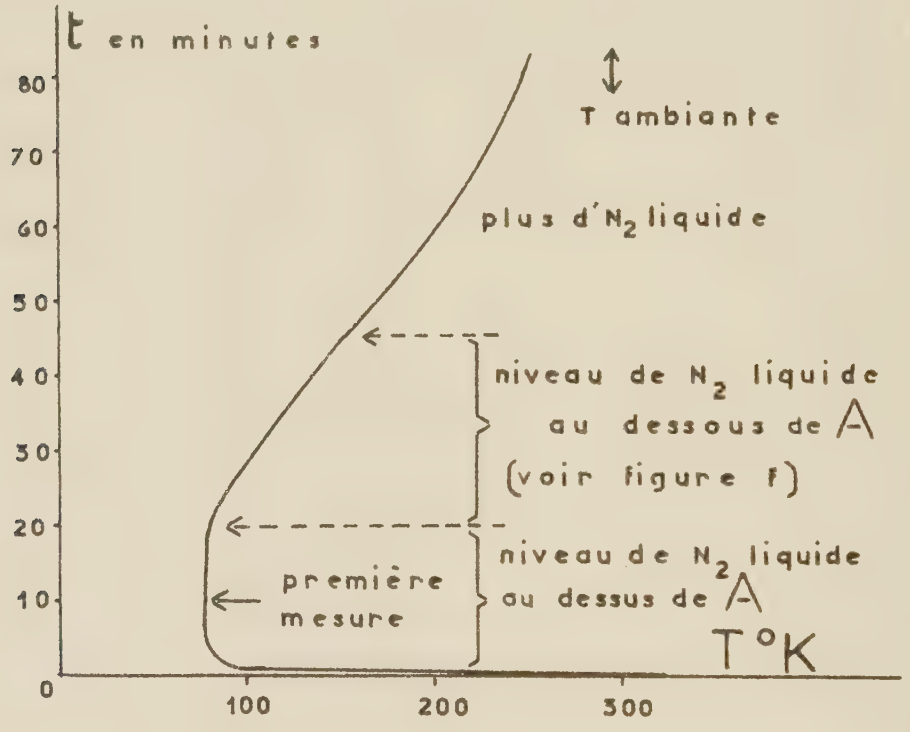


Figure g

Le couple a été étalonné par la méthode des moindres carrés au moyen de plusieurs points fixes. La f. e. m. du couple est enregistrée sur un Speedomax Leeds & Northrup. On voit que l'on obtient une montée à peu près linéaire de 3°C/minute.

- Pour avoir des échanges thermiques rapides, il était nécessaire de ne pas opérer sous une dépression trop forte de gaz. Il fallait choisir un gaz qui ait une bonne conductibilité thermique et qui ne risque pas de s'adsorber ou même de se liquéfier à la température de l'azote liquide. L'hydrogène qui répondait à ces

conditions a été écarté à cause du danger d'explosion (il est en effet préférable de ne pas travailler sous atmosphère d'hydrogène avec une balance Eyraud). Nous avons donc utilisé l'hélium.

On purgeait plusieurs fois la balance à l'azote R puis on introduisait l'hélium jusqu'à obtenir dans l'enceinte une pression de l'ordre de 40 cm de mercure.

L'actigel mis au fond du tube laboratoire avait pour but de capter les traces d'eau qui, en fin d'opération, se condensait sur la nacelle, faussant ainsi l'expérience. On a vérifié, aussi bien sur la nacelle vide que sur la nacelle contenant un échantillon, la non variation de poids du système de la température de l'azote liquide à la température ambiante, en l'absence de tout champ magnétique.

CHAPITRE III - ETUDE DE L'ELECTRO-AIMANT

L'électro-aimant étant de conception originale, il importait afin de l'utiliser au mieux de connaître toutes ses caractéristiques. C'est le but de l'étude qui va suivre. Il faut préciser que ces caractéristiques ont été mesurées uniquement le long de l'axe X'X (voir Figure h). Cet axe est l'intersection du plan vertical normal à l'axe polaire et passant par le milieu de l'entrefer avec le plan vertical contenant l'axe polaire. Nous verrons qu'en utilisant uniquement la méthode de Faraday, nous pourrons atteindre les caractéristiques principales de l'électro-aimant.

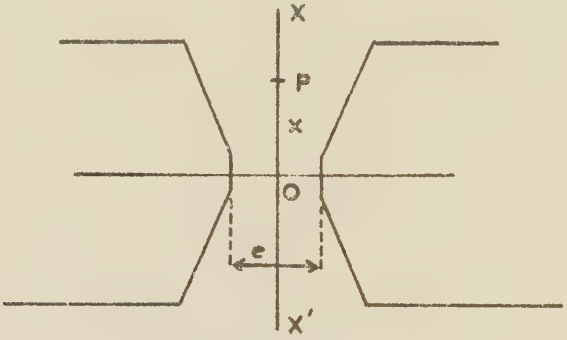


Figure h

Nous avons opéré de la manière suivante. Au moyen de trois crapaudines fixées sur des tiges filetées et placées sous les pieds de la balance, nous pouvons faire varier, et ceci d'une manière très régulière, la hauteur de la balance au-dessus de l'électro-aimant. Les déplacements sont d'un demi-tour chaque fois, ce qui maintient le réglage général de la verticalité de la balance.

Nous avons donc trois variables (voir Figure h)

e : distance des deux pôles ou écartement de l'entrefer

x : abcisse du point P, point où nous nous proposons de déterminer les diverses fonctions, et où se trouve placé le centre de gravité de la substance étalon.

i : intensité que l'on envoie dans l'électro-aimant. Nous avons fait une étude préliminaire (69) en donnant à l'intensité les valeurs 100, 150, 200 et 250 mA. Nous y constations que la position du maximum (lieu où l'attraction exercée sur l'échantillon est maximale en valeur absolue ou, si l'on veut lieu où H . dH/dx est maximal) pour un écartement donné, ne dépendait pas de l'intensité. Cela prouvait que la topographie du champ se conservait lorsque nous faisions varier l'intensité. Avec les intensités indiquées nous n'avions donc pas atteint la saturation de l'électro-aimant. Or l'intensité maximale que nous pouvons utiliser est de 250 mA. Comme jusqu'à cette intensité le champ varie pratiquement linéairement avec elle, nous avons, dans ce qui suit, donné uniquement les résultats obtenus avec l'intensité maximale de 250 mA.

Nous obtenons une fonction

F : force agissant sur l'échantillon. Cette force a toujours été rapportée, quels que soient le poids et le sel utilisé, à 100 mg. de sel de Mohr ($FeSO_4$, $(NH_4)_2\ SO_4$, $6\ H_2O$).

Le coefficient d'aimantation de ce sel en fonction de la température est donné par la formule :

$$X = 9500/(T + 1)$$ (SELWOOD (76)).

De cette force F nous pourrons tirer le champ H par le calcul suivant.

- Soit la courbe obtenue expérimentalement (Figure i) et donnant F en fonction de x.

La formule $F = m \times H \cdot dH/dx$ peut s'écrire

$$F \cdot dx = m \times H \cdot dH$$

Intégrons entre $x = x_o$ abcisse pour laquelle le champ vaut H_o et $x = \infty$ où le champ est nul.

.....

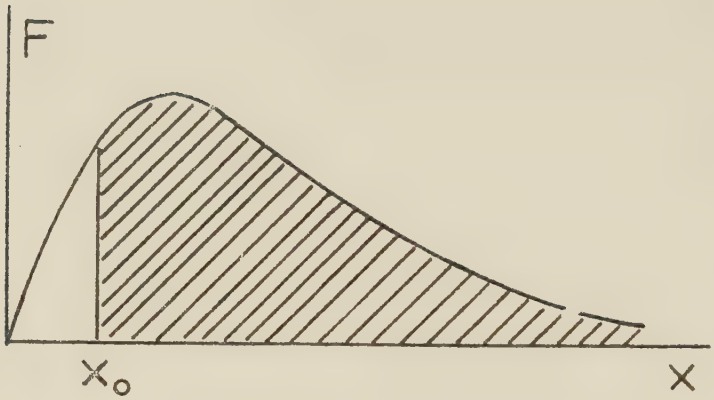


Figure i

$$\int_{x_o}^{\infty} F \cdot dx = m X \int_{H_o}^{0} H \cdot dH \quad \text{c'est-à-dire}$$

$$\text{Aire hachurée} = m X \frac{H_o^2}{2}$$

Le champ au point d'abcisse x_o a donc pour valeur :

$$H_o = \sqrt{\frac{2 \text{ (aire hachurée)}}{m \ X}}$$

Connaissant alors en chaque point H et F on peut en déduire immédiatement le produit H . dH/dx et le gradient du champ dH/dx. La seule difficulté de cette méthode provient de la difficulté de l'évaluation de la surface comprise entre l'axe des x et la courbe au moment où la force tend asymptotiquement vers zéro.

Parmi toutes les courbes que l'on peut tracer, nous avons donné celles qui nous semblent les plus significatives.

$F = f_1(x)$ pour différents écartements e Figure 12

$H = f_2(x)$ pour différents écartements e Figure 13

$(x)_{F \text{ max.}} = f_3(e)$ Figure 14

$(x)_{dH/dx \text{ max.}} = f_4(e)$ Figure 14

$H_{max.} = f_5(e)$ ainsi que $1/H_{max.} = f_6(e)$ Figure 15

- Le champ maximal est évidemment, quel que soit l'écartement, au centre de l'entrefer. Ce champ maximal varie à peu près proportionnellement à l'inverse de l'écartement. En effet, en portant 1/H en fonction de x , on constate que les quatre points obtenus et l'origine sont à peu près en ligne droite. On en tire :

$$H_{oersteds} = 182\ 000 / e_{mm}$$

Conclusion : Conditions d'utilisation.

L'intensité utilisée sera 250 mA. Nous aurons ainsi la force maximale donc la précision maximale.

En ce qui concerne l'écartement à choisir, il faut examiner le cas des mesures à la température ambiante et de celles à basse température.

- A la température ordinaire, les corps paramagnétiques subiront des actions faibles : on diminuera donc l'entrefer. Mais d'autre part l'échantillon devra être placé dans un tube laboratoire. On ne peut donc descendre au-dessous d'un certain minimum.

Pour ces raisons (qui sont contradictoires) et pour ne pas avoir un maximum trop aigu (difficulté de placer l'échantillon au lieu où la force est la plus grande), il semble bon de fixer à 27 mm. l'écartement utilisé à la température ordinaire.

- Par contre, à basse température (azote liquide), les forces deviennent plus grandes pour des composés paramagnétiques suivant la loi de Curie. On a en effet, pour la température ambiante (20°C) et pour la température d'ébullition normale de l'azote (-195°C), un rapport des températures absolues qui vaut : $293 / 78 \simeq 4$. Il sera donc possible d'augmenter l'écartement des pôles pour y loger un vase Dewar, et ceci, remontant la position du maximum de $H.dH/dx$, nous permettra également de disposer de plus de place en hauteur, avec une mise en position moins critique de l'échantillon dans un maximum plus aplati. On opèrera donc à basse température avec un écartement de 48,5 mm.

- Chaque substance a été étudiée à la température ordinaire et le coefficient d'aimantation à cette température a été calculé

avec toute la précision désirable. On a fait ensuite, avec le même composé, mais avec un écartement plus grand, des mesures entre la température d'ébullition normale de l'azote et la température ambiante.

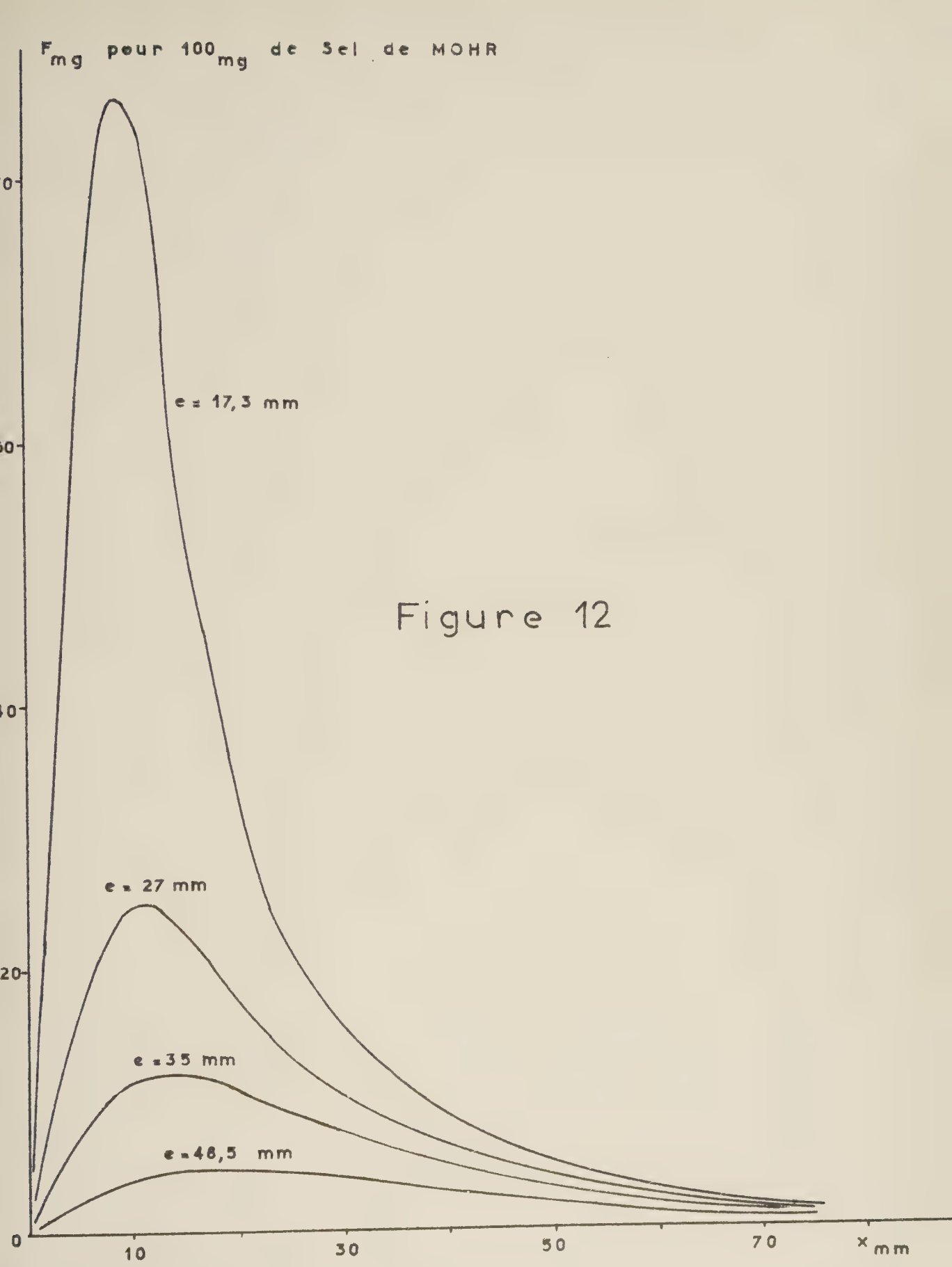

F_{mg} pour 100_{mg} de Sel de MOHR
e = 17,3 mm
e = 27 mm
e = 35 mm
e = 48,5 mm
0
20
10
30
50
70
x mm

Figure 12

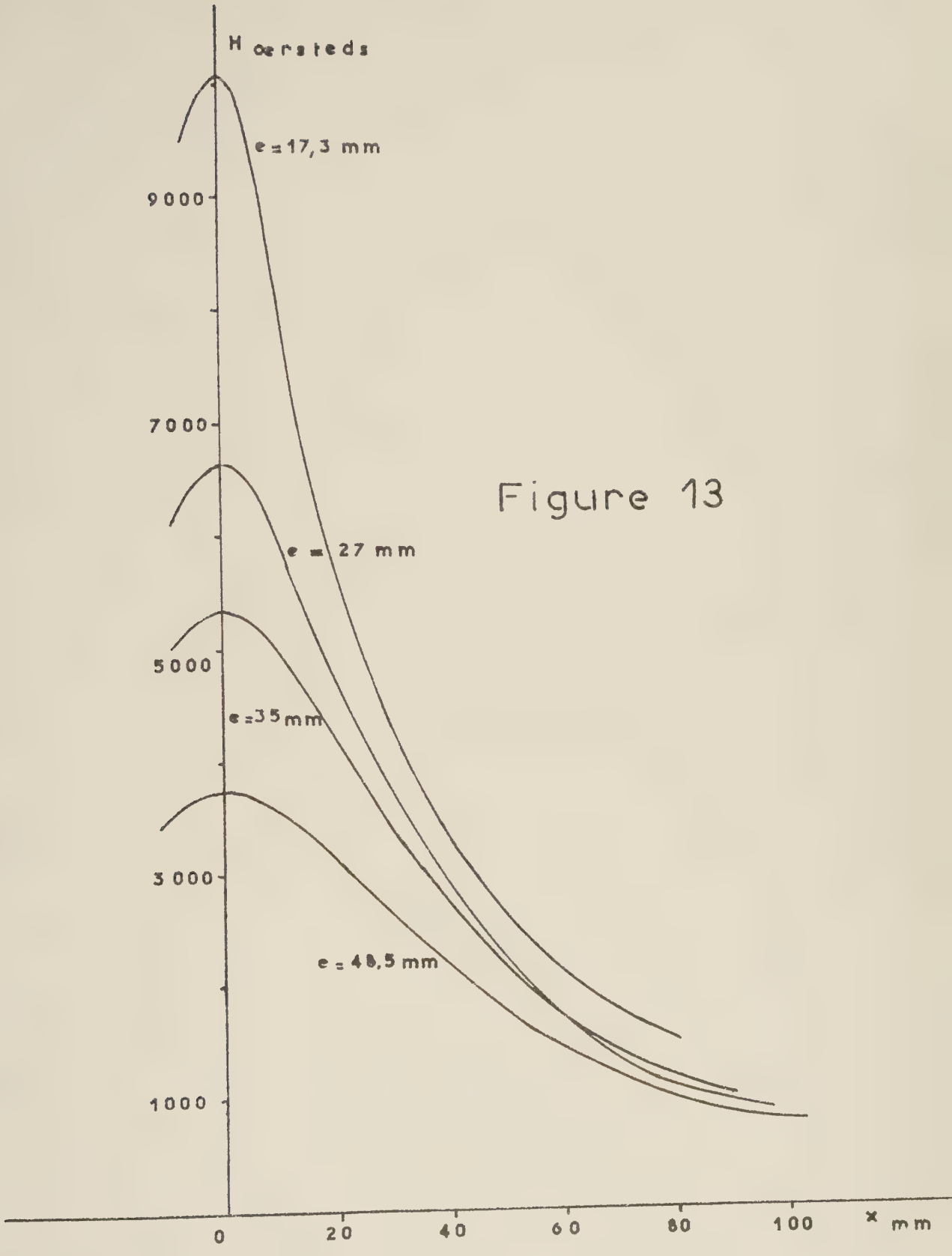

H oersteds
e=17,3 mm
9000
7000
e = 27 mm
5000
e=35mm
3000
e = 48,5 mm
1000
0
20
40
60
80
100
x mm

Figure 13

mm	H_{oe}	$\frac{10^4}{Hoe}$
,3	10100	0,99
7	6650	1,50
5	5350	1,87
,5	3750	2,67

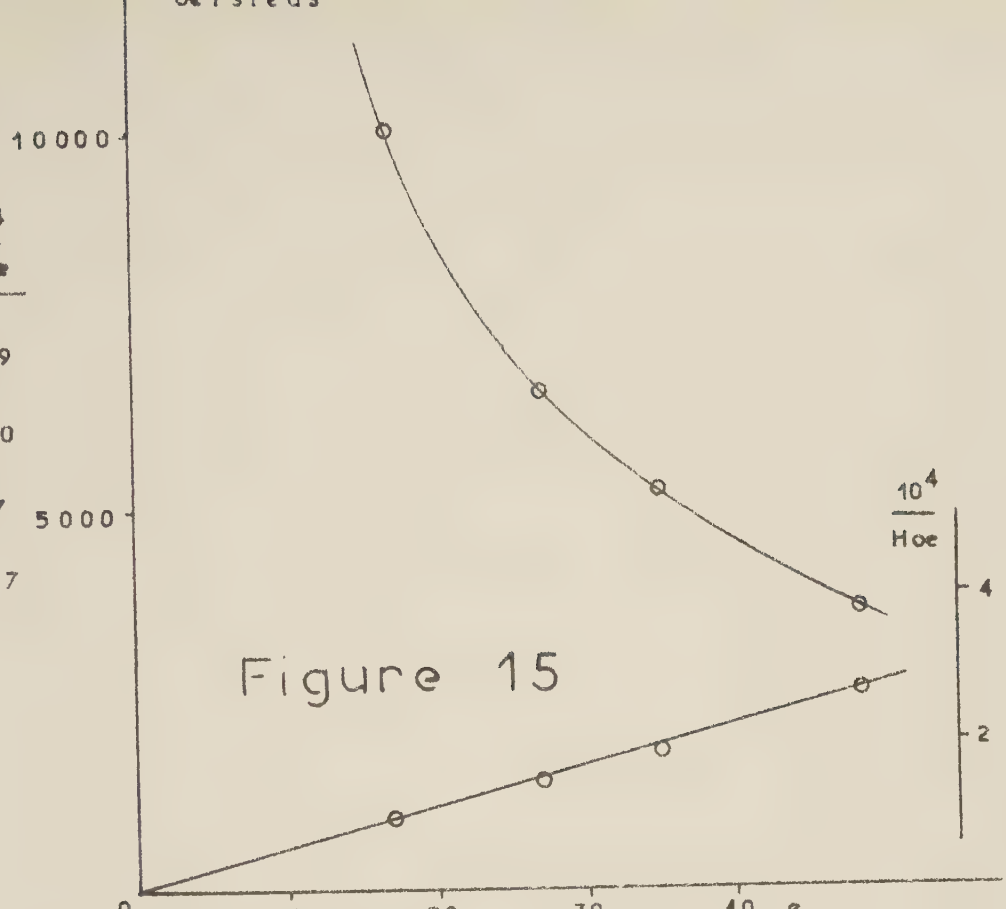


Figure 15

x_F	$x_{grad.H}$
8,5	10
11	13
13,5	16,5
19	24

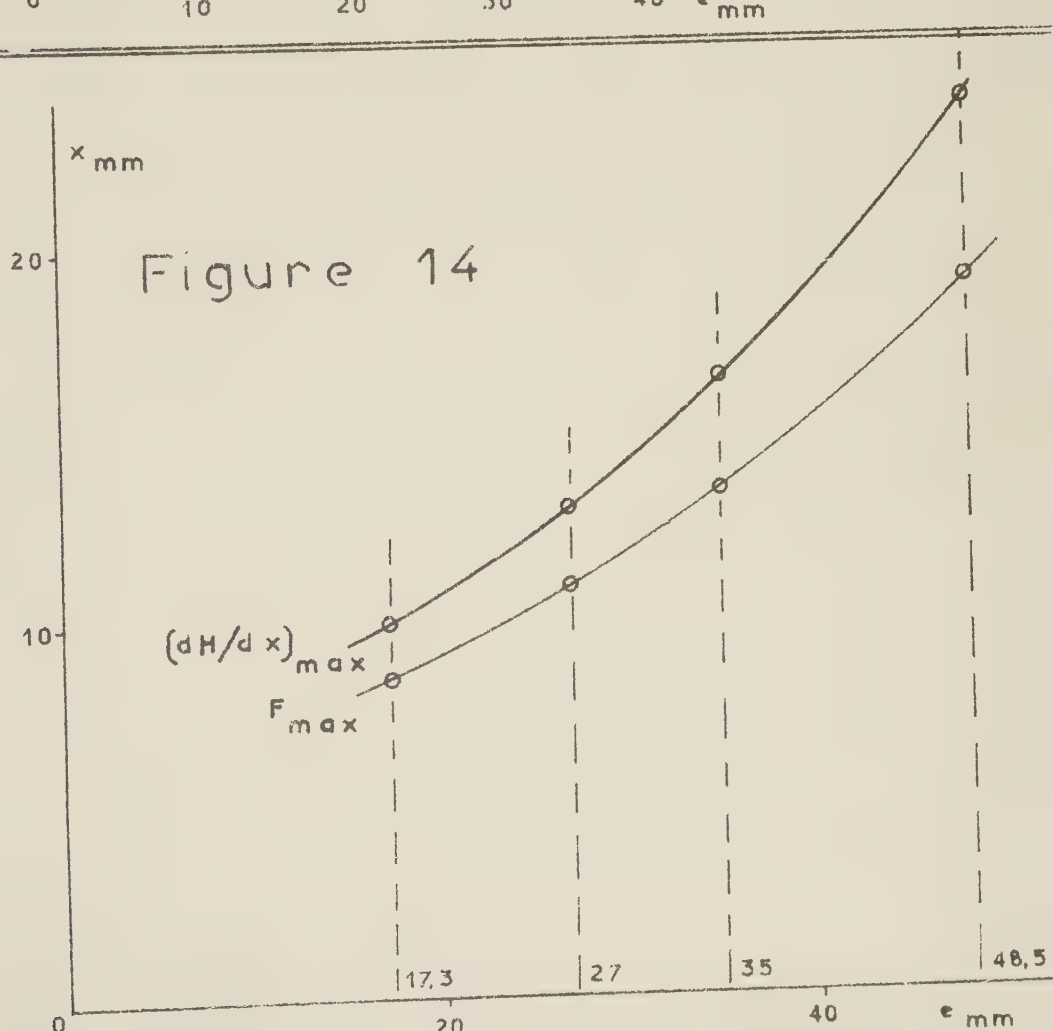


Figure 14

CHAPITRE IV

ETUDE THERMOMAGNETIQUE DE QUELQUES SELS MINERAUX DE CUIVRE

Nous avons vu au Chapitre I la définition du coefficient d'aimantation atomique ainsi que la formule permettant de le calculer.

Dans le cas du cuivre, si le sel a pour formule $Cu_x R_y$ nous pourrons écrire :

$$X_{Cu} = \frac{X_M - D}{x}$$

Le calcul de D a été fait en utilisant les données les plus récentes. C. COURTY (70) (71) (72) (73) (74) (75) a calculé par la mécanique ondulatoire le diamagnétisme de très nombreuses substances. Il a calculé en particulier le diamagnétisme et dans certains cas le diamagnétisme sous-jacent de nombreux ions (75). La liste ci-dessous donne les valeurs calculées par C. COURTY et que nous avons utilisées. Les chiffres entre parenthèses sont ceux donnés par P. W. SELWOOD (76). On voit que les différences sont en général faibles, sauf pour certains ions comme NO_2^- et $CO_3^{=}$.

	$-X_A \cdot 10^6$		$-X_A \cdot 10^6$		$-X_A \cdot 10^6$		$-X_A \cdot 10^6$
F^-	12 (11)	ClO_3^-	32 (32)	$SO_3^{=}$	37 (38)	Cu^+	14 (12)
Cl^-	26 (26)	BrO_3^-	41 (40)	$SO_4^{=}$	39 (40)	Cu^{++}	10,5 (11)
Br^-	36 (36)	IO_3^-	48 (50)	$CO_3^{=}$	30,5 (34)		
I^-	51,5 (52)	NO_2^-	14 (10)				
		NO_3^-	20 (20)				

Pour les deux ions OH^- de $Cu(OH)_2$ on aura : $-X_A \cdot 10^6 = 24$ (24)

On prendra pour l'eau : $-X_M \cdot 10^6 = 13$

- Nous verrons que X_{Cu} suit en général la loi de Curie-Weiss.

$$X_{Cu} = \frac{C}{T - \theta}$$

Il arrive que cette loi ne soit vérifiée qu'au delà d'une certaine température absolue. En deçà X_{Cu} est soit plus faible que la loi de Curie-Weiss le voudrait, soit plus fort.

- Dans le premier cas, on a ce que l'on nomme antiferromagnétisme. Le coefficient d'aimantation atomique croit moins vite que la loi de Curie-Weiss le voudrait, puis passe par un maximum et enfin décroit. Ce maximum, dit Point de Néel (ou point lambda) sera défini par sa température T_N dite température de Néel.

- Dans le second cas qui, nous le verrons, se produit une fois dans notre étude, on a affaire à un phénomène plus complexe.

Il nous a semblé long et de peu d'intérêt de donner pour chaque composé un tableau comportant les valeurs pour chaque température de X , X_M , X_{Cu} , $1/X_{Cu}$. Nous avons préféré porter sur un graphique $1/X_{Cu}$ en fonction de T , et dans quelques cas particuliers, X en fonction de T . Nous donnerons aussi la valeur de X mesurée à la température ambiante avec une plus grande précision. Lorsque le sel suivra la loi de Curie-Weiss dans un intervalle déterminé de température, nous indiquerons les valeurs de C et de θ .

ETUDE EXPERIMENTALE -

A - HYDROXYDE (Figure 16) M = 97,6 D = - 35

La droite conduit à l'équation :

$$X_{Cu} = \frac{0,435}{T + 59} \qquad 10^6 . X_{300} = 12,00$$

L. LECUIR (9) donne $10^6 . X$ = 12 (à température ambiante)

Nous savons que l'hydroxyde contenait encore 4,41 % d'eau d'humidité. La valeur de X a donc été calculée en multipliant la valeur expérimentale par 100 / (100 - 4,41), le diamagnétisme de l'eau étant parfaitement négligeable.

Oxyde cuivrique SELWOOD, ELLIS et DAVIS (77) donnent 3,4 comme coefficient d'aimantation à température ambiante. De très

nombreux auteurs ont étudié le magnétisme de l'oxyde de cuivre, couvrant un domaine de température allant de 4° à 700°K.

Nos propres mesures (de 80° à 300°K) nous ont donné les résultats suivants :

CuO (soude)

$X_{293°K} = 4,3 \cdot 10^{-6}$ croit lentement jusqu'à 5,2 quand la température décroit

CuO (ammoniaque)

$X_{290°K} = 4,25. 10^{-6}$ " " " 5,3 " " "

CuO (hydroxyde)

$X_{293°K} = 4,3 \cdot 10^{-6}$ décroit " " 3,0 " " "

CuO (NO_3^- 1.3.0)

$X_{297°K} = 3,4 \cdot 10^{-6}$ " " " 2,6 " " "

CuO (malachite)

$X_{293°K} = 3,5 \cdot 10^{-6}$ passe par un maximum vers 120°K .

Les deux dernières valeurs semblent seules en accord avec les données les plus récentes. Nous avons fait remarquer précédemment que ces deux préparations possédaient les teneurs en cuivre les plus proches de la teneur théorique. La variation obtenue pour l'oxyde de cuivre préparé à partir de la malachite est très proche de celle signalée par BIZETTE et TSAI (78). Nous verrons par la suite que la malachite présente un point de Néel aux environs de 120°K. Il serait possible que l'oxyde de cuivre préparé à partir de la malachite ait conservé une similitude de structure avec celle-ci.

B - HALOGENURES

1/ Chlorures (Figure 17)

Chlorure 1.0.2 M = 170,5 D = - 88

La littérature donne les valeurs :

C	0,45	(79)	0,50	(80)
θ	-5		-25	

Nous-mêmes avons trouvé

$$X_{Cu} = \frac{0,47}{T + 24} \qquad 10^6 . X_{300} = 8,10$$

Chlorure 1.0.0 M = 134,5 D = - 62

PERAKIS (79) donne $X_{Cu} = 0,456/(T + 57)$ si $T > 246°K$. Il signale un point de Néel pour $T_N = 69,2°K$.

BIRCH (80) donne $X_{Cu} = 0,465/(T + 60)$ si $283 < T < 513°K$

Enfin nous avons trouvé si $T > 200°K$

$$X_{Cu} = \frac{0,48}{T + 78} \qquad 10^6 . X_{296} = 9,10$$

Chlorure 1.1.0 M = 232,0 D = - 97

Nous avons :

$$X_{Cu} = \frac{0,50}{T + 136} \qquad 10^6 . X_{297} = 9,55$$

(LECUIR (9) : 9,6)

Chlorure 1.3.0 M = 427,1 D = - 166

La fonction $1/X_{Cu} = f(T)$ indique un phénomène curieux. En effet, lorsque la température est inférieure à 160°K la droite s'incurve en tournant sa concavité vers le bas (et non vers le haut comme cela se produit en cas de passage à l'état antiferromagnétique Toutefois, si $T > 160°K$, ce sel suit la loi de Curie-Weiss.

$$X_{Cu} = \frac{0,45}{T + 145} \qquad 10^6 . X_{300} = 9,10$$

(LECUIR (9) : 9,1)

2/ Bromures (Figure 18)

Bromure 1.0.0 Le résultat obtenu coïncide avec ceux déjà trouvés par de nombreux auteurs (79) (82). Nous avons porté $10^6.X$ en fonction de T . En effet, la partie de la courbe représentant la fonction $1/X_{Cu} = f(T)$ que l'on pourrait assimiler à une droite est trop petite pour permettre une extrapolation valable. Nous utiliserons donc l'équation de PERAKIS (79) qui a travaillé jusqu'à 645°K.

$X_{Cu} = 0,45/(T + 246)$ si $436 < T < 645°K$.

A température ambiante, nous avons trouvé : $10^6 . X_{296} = 2,91$

Bromure 1.3.0 M = 516 D = - 186

Ce sel suit parfaitement la loi de Curie-Weiss jusqu'à la température de l'azote liquide. Nous avons donc :

$$X_{Cu} = \frac{0,43}{T + 21} \quad 10^6 . X_{300} = 10,0 \quad \text{(LECUIR (9) : 10,5)}$$

3/ Iodure (Figure 19)

Iodure 1.3.0 M = 610 D = - 217

Ce sel se rapproche beaucoup du précédent ; nous avons en effet obtenu :

$$X_{Cu} = \frac{0,45}{T + 31} \quad 10^6 . X_{302} = 8,45$$

4/ Fluorures (Figure 20)

Fluorure 1.0.2 M = 137,6 D = - 60

Nous avons trouvé :

$$X_{Cu} = \frac{0,49}{T + 37} \quad 10^6 . X_{294} = 10,30$$

NYHOLM et SHARPE (83) lui attribuent à température ambiante un coefficient d'aimantation de $11,35 . 10^{-6}$. BOZORTH et NIELSEN (84) ont étudié le comportement magnétique de ce sel jusqu'à quelques degrés Kelvin.

Si $T > 50°K$ ils donnent : $X_M = 0,46/(T + 37)$, (ce qui donnerait $10^6 . X_{294} = 10,1$), avec un point de Néel à 26°K. A noter qu'ils ne font pas de correction diamagnétique puisqu'ils utilisent le coefficient d'aimantation molaire. Si nous-mêmes portons les valeurs de $1/X_M$ en fonction de T nous obtenons une courbe dont la très faible concavité est tournée vers le haut et dont l'assimilation à une droite conduit à la formule : $X_M = 0,46/(T + 32)$.

Fluorure 1.1.0 M = 199,1 D = - 69

Pour ce sel, ainsi que pour le suivant, θ est positif. Nous avons en effet :

$$X_{Cu} = \frac{0,46}{T - 12} \quad 10^6 . X_{295} = 16,15$$

Fluorure 1.3.0 M = 394,2 D = - 138

Nous avons :

$$X_{Cu} = \frac{0,44}{T - 6} \qquad 10^6 . X_{301} = 14,75$$

C - HALOGENATES

1/ Chlorates (Figure 21)

Chlorate 1.0.0 La formule 1.0.0 est purement théorique. Nous calculerons cependant les divers coefficients d'aimantation pour le sel 1.0.0 . Cela évitera les hypothèses hasardeuses sur le nombre de molécules d'eau d'hydratation. Donc sachant que nous possédons un chlorate contenant A % d'eau, nous appliquerons la formule d'additivité.

$100\ X_{mesuré} = (100 - A)\ X + A\ (-0,72 . 10^{-6})$ c'est-à-dire

$$10^6 . X = \frac{100}{100 - A} . 10^6 . X_{mesuré} + \frac{0,72\ A}{100 - A}$$

Obtenant expérimentalement $X_{mesuré}$ nous avons calculé X, puis X_M en multipliant par la masse moléculaire (M = 230,5), puis X_{Cu} en retranchant D de X_M (D = - 74). Nous avons trouvé :

$$X_{Cu} = \frac{0,45}{T - 2} \qquad 10^6 . X_{296} = 6,25$$

M. JACOBSOHN (85) a opéré en solution aqueuse (de 14 % à 0,15 % de cuivre) à température ambiante. Elle donne pour le sel 1.0.0 une valeur moyenne du coefficient d'aimantation de $6,55 . 10^{-6}$.

Chlorate 1.3.0 M = 523,1 D = - 178

Nous avons trouvé :

$$X_{Cu} = \frac{0,46}{T + 25} \qquad 10^6 . X_{302} = 10,4$$

Chlorate 1.4.1/2 M = 629,7 D = - 219

Nous avons trouvé :

$$X_{Cu} = \frac{0,48}{T + 44} \qquad 10^6 . X_{302} = 10,7$$

Si l'on considère le mélange 1.3.0 + $Cu(OH)_2$ + 1/2 H_2O, la courbe $1/X_{Cu} = f(T)$ calculée pour ce mélange se différencie

nettement de la courbe $1/X_{Cu} = f(T)$ obtenue pour le sel 1.4.1/2. En effet, au dessous de 130°K on peut voir la nette divergence des deux courbes. La courbe en ligne brisée se rapporte au mélange théorique. Elle se confond ensuite avec la courbe expérimentale obtenue pour le sel 1.4.1/2.

2/ Bromates (Figure 22)

Bromate 1.0.2 M = 355,4 D = - 118

Nous avons trouvé :

$$X_{Cu} = \frac{0,465}{T + 5} \qquad 10^6 \cdot X_{297} = 4,05$$

Bromate 1.3.1 M = 630,1 D = - 209

$$X_{Cu} = \frac{0,46}{T + 17} \qquad 10^6 \cdot X_{297} = 8,95$$

Le bromate 1.3.3 se comporte de la même façon. Le coef-ficient d'aimantation est cependant légèrement plus faible : $10^6 \cdot X_{297} = 8,70$

3/ Iodates (Figure 23)

Iodate 1.0.1 M = 431,4 D = - 120

La courbe $1/X_{Cu} = f(T)$ laisse nettement prévoir un point de Néel à une température plus basse que celle de l'azote liquide. On peut cependant écrire si $T > 120°K$.

$$X_{Cu} = \frac{0,485}{T + 54} \qquad 10^6 \cdot X_{302} = 2,95$$

Iodate 1.3.2 M = 742,1 D = - 236

Nous avons :

$$X_{Cu} = \frac{0,42}{T - 11} \qquad 10^6 \cdot X_{302} = 7,50$$

la température de Curie-Weiss est positive.

D - COMPOSES SOUFRES

1/ Sulfates (Figure 24)

Sulfate 1.0.5 M = 249,7 D = - 114

Ce sel a été étudié par de très nombreux auteurs et avec des appareils beaucoup plus précis que le nôtre (86).

Nous avons trouvé :

$$X_{Cu} = \frac{0,47}{T + 2}$$

$10^6 . X_{297} = 5,80$ (valeur qui nous a servi d'étalon. C.J. GORTER (86)

Sulfate 1.0.1 M = 177,6 D = - 62

Nous avons trouvé :

$$X_{Cu} = \frac{0,48}{T + 19} \qquad 10^6 . X_{296} = 8,25$$

BIRCH (80) donne C = 0,50 et θ = - 21 .

Sulfate 1.0.0 M = 159,6 D = - 49

BIRCH (80) donne $X_{Cu} = 0,495/(T + 60)$ si $195 < T < 398°K$ et GORTER (63) qui a opéré jusqu'à très basse température obtient $X_{Cu} = 0,49/(T + 77)$. Cet auteur semble en contradiction avec BOROVIK-ROMANOV et KREJNES (81) qui indiquent un point de Néel pour T_N= 34,4° Nous avons obtenu :

$$X_{Cu} = \frac{0,48}{T + 64} \qquad 10^6 . X_{296} = 8,10$$

Cette valeur un peu faible du coefficient d'aimantation peut provenir du fait que nous avons obtenu ce sel par chauffage du sel anydre (KLEMM et SCHUTH (62) donnent 7,8 à 293°K pour un sel préparé de la même façon).

Une remarque que l'on pouvait déjà faire avec les chlorures 1.0.2 et 1.0.0 s'affirme avec les sulfates 1.0.5, 1.0.1 et 1.0.0 . On constate en effet que la température de Curie-Weiss décroit quand le nombre de molécules d'eau augmente. On peut admettre l'explication suivante. Quand le nombre de molécules d'eau de cristallisation augmente, les atomes de cuivre sont de plus en plus dilués, donc éloignés les uns des autres. Les interactions cuivre-cuivre sont donc de plus en plus rares. Le sel se rapproche donc progressivement de l'état paramagnétique parfait caractérisé par une température de Curie-Weiss nulle.

Sulfate 1.1.$\bar{1}$ M = 239,1 D = - 71

Comme l'on peut s'en douter en regardant les deux droites de la Figure 24 relatives aux sels 1.0.0 et 1.1.$\bar{1}$, ce dernier aura la même équation de Curie-Weiss. Nous avons en effet :

$$X_{Cu} = \frac{0,48}{T + 65} \qquad 10^6 . X_{297} = 10,60 \quad \text{(LECUIR (9) : 10,35)}$$

Sulfate 1.2.0 M = 354,7 D = - 118

Nous aboutissons à :

$$X_{Cu} = \frac{0,46}{T + 6} \qquad 10^6 . X_{300} = 12,30$$

Sulfate 1.3.1 M = 470,3 D = - 166

BINDER (39) et LECUIR (9) donnent à température ambiante respectivement 11,5 et 11,4. Nous avons trouvé $10^6 . X_{300} = 10,5$. Ce sel laisse prévoir un point de Néel peu après la température de l'azote liquide. Toutefois si $T > 150°K$ on aura :

$$X_{Cu} = \frac{0,52}{T + 111}$$

2/ Sulfite cuivreux-cuivrique (Figure 25)

Cu_2SO_3 , $CuSO_3$, $2\ H_2O$: sel de Chevreul M = 386,8 D = - 138

La droite donnant $1/X_{Cu}$ en fonction de T passe pratiquement par l'origine. Cela semble logique. En effet le sel de Chevreul ne contient que 16,4 % de cuivre bivalent. Les interactions cuivre-cuivre seront donc faibles.

$$X_{Cu} = \frac{0,47}{T + 1} \qquad 10^6 . X_{299} = 3,65$$

E - NITRATES ET NITRITE (Figure 26)

Nitrate 1.0.3 M = 241,6 D = - 89

Ce sel, ainsi que les deux suivants, a une température de Curie-Weiss très faible. Nous avons en effet :

$$X_{Cu} = \frac{0,48}{T + 8} \qquad 10^6 . X_{296} = 6,15$$

AMIEL (44) donne : $10^6 . X = 6,5$ (à température ambiante)

Nitrate 1.3.0 $M = 480,2$ $D = -154$

$$X_{Cu} = \frac{0,43}{T + 3} \qquad 10^6 . X_{299} = 11,50$$

Nitrite 1.3.0 $M = 448,2$ $D = -142$

$$X_{Cu} = \frac{0,43}{T + 3} \qquad 10^6 . X_{300} = 12,50$$

La constante et la température de Curie-Weiss sont les mêmes que celles du Nitrate 1.3.0 .

F - CARBONATE (Figure 27)

Carbonate 1.1.0 (Malachite) $M = 221$ $D = -75$

Ce composé présente un point de Néel vers 120°K. Cependant au-dessus de 190°K, il suit la loi de Curie-Weiss. On a alors :

$$X_{Cu} = \frac{0,55}{T + 219} \qquad 10^6 . X_{301} = 9,25$$

(LECUIR (9) : 9,5)

.....

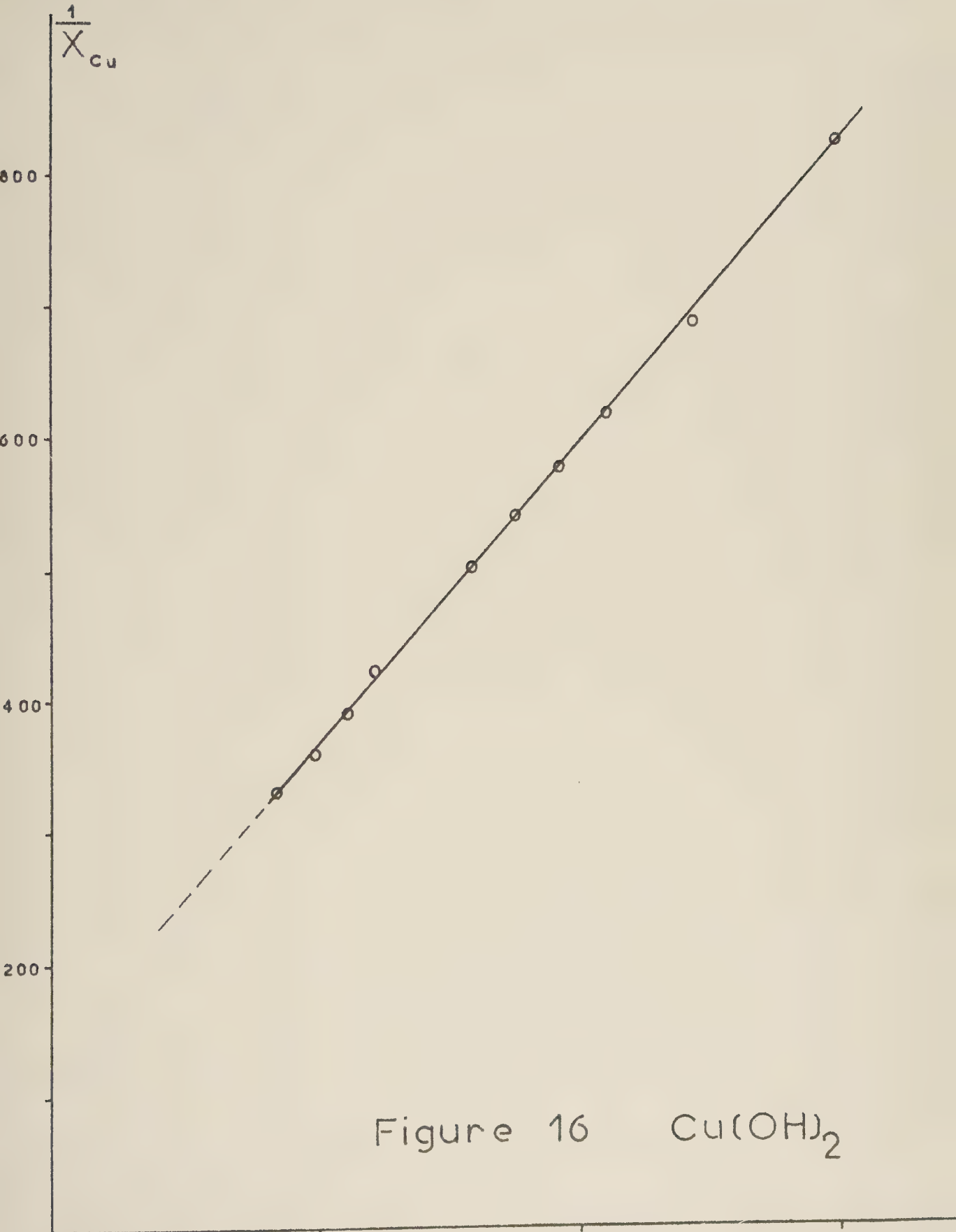


Figure 16 $Cu(OH)_2$

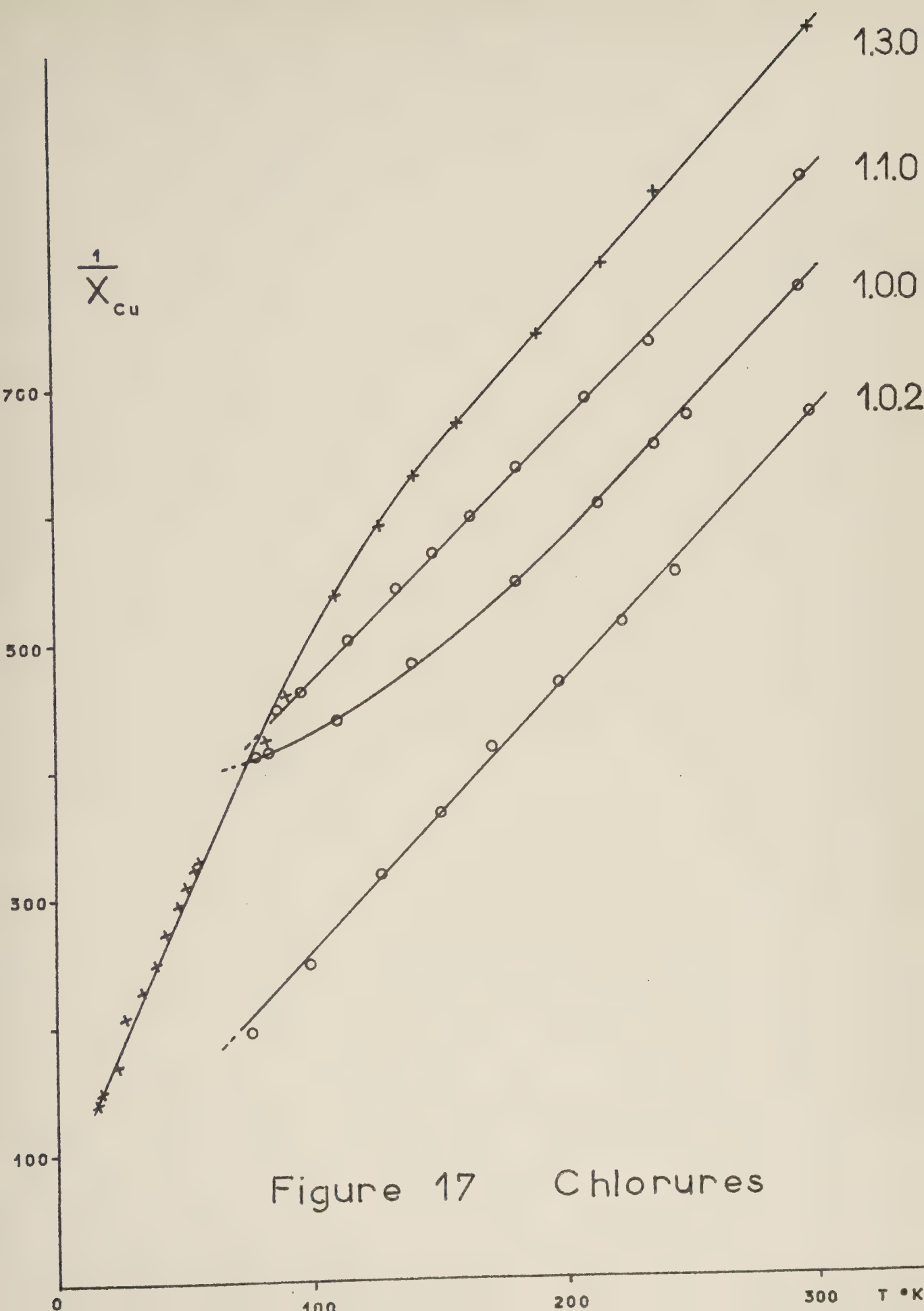


Figure 17 Chlorures

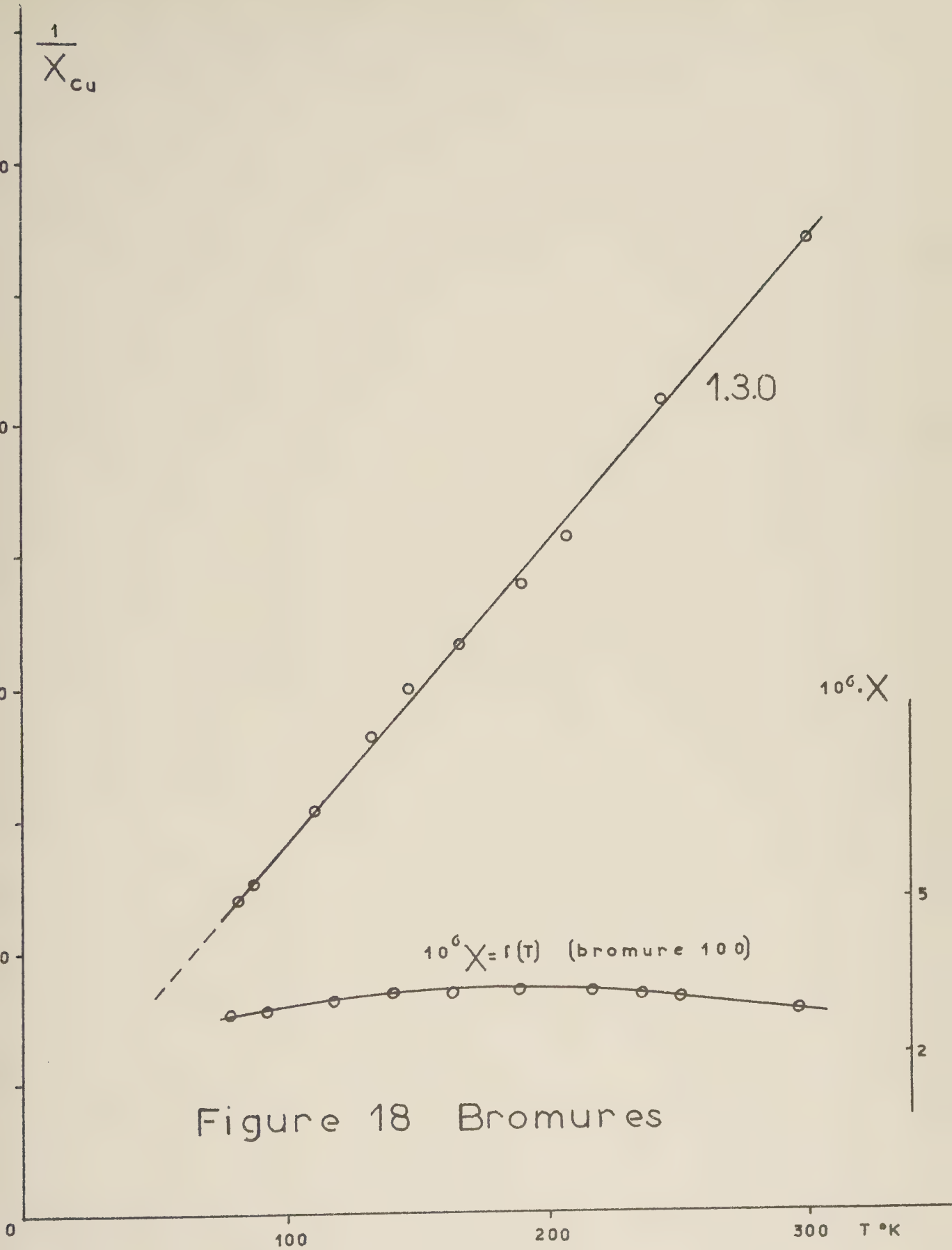


Figure 18 Bromures

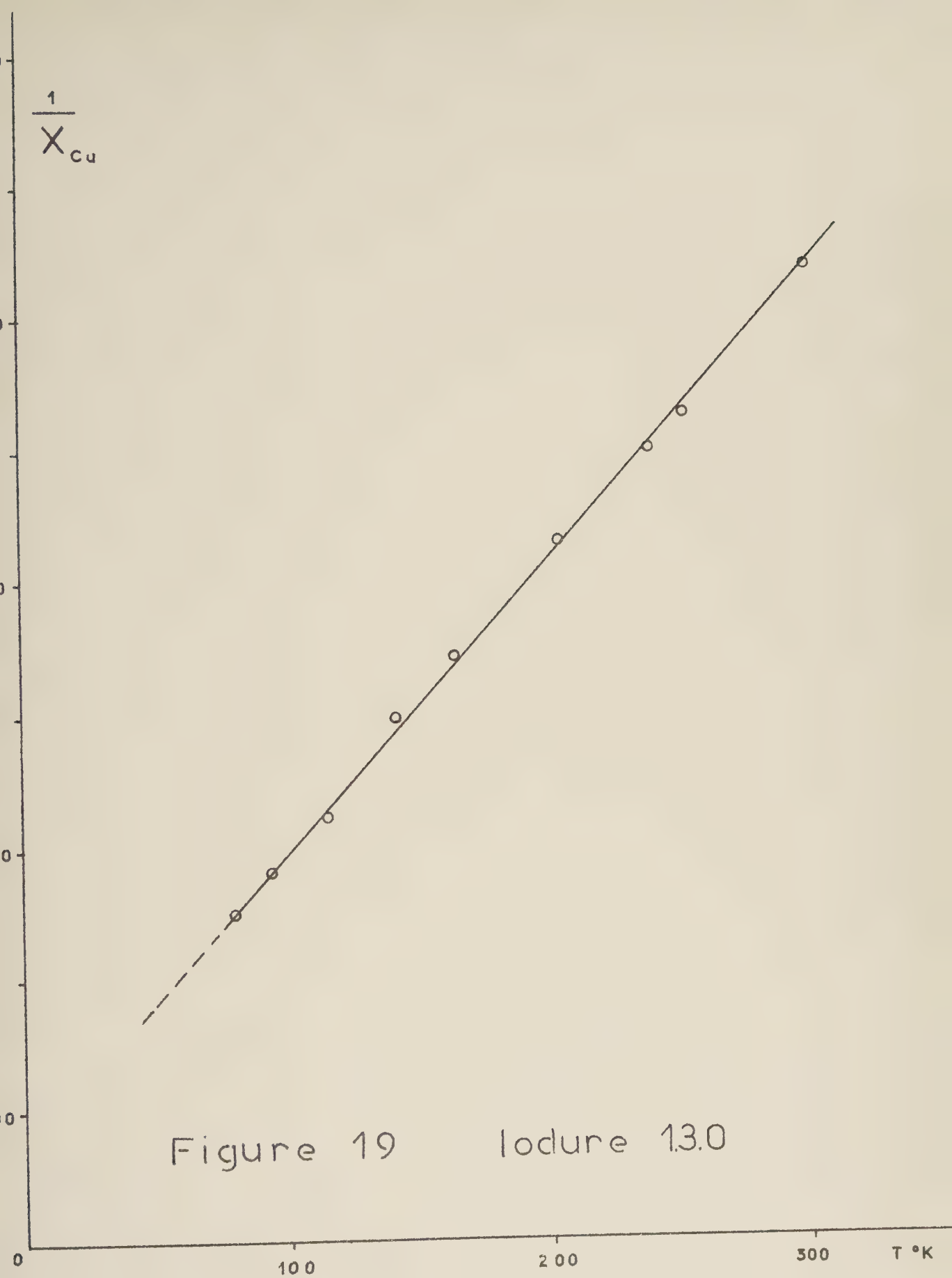


Figure 19 Iodure 1.3.0

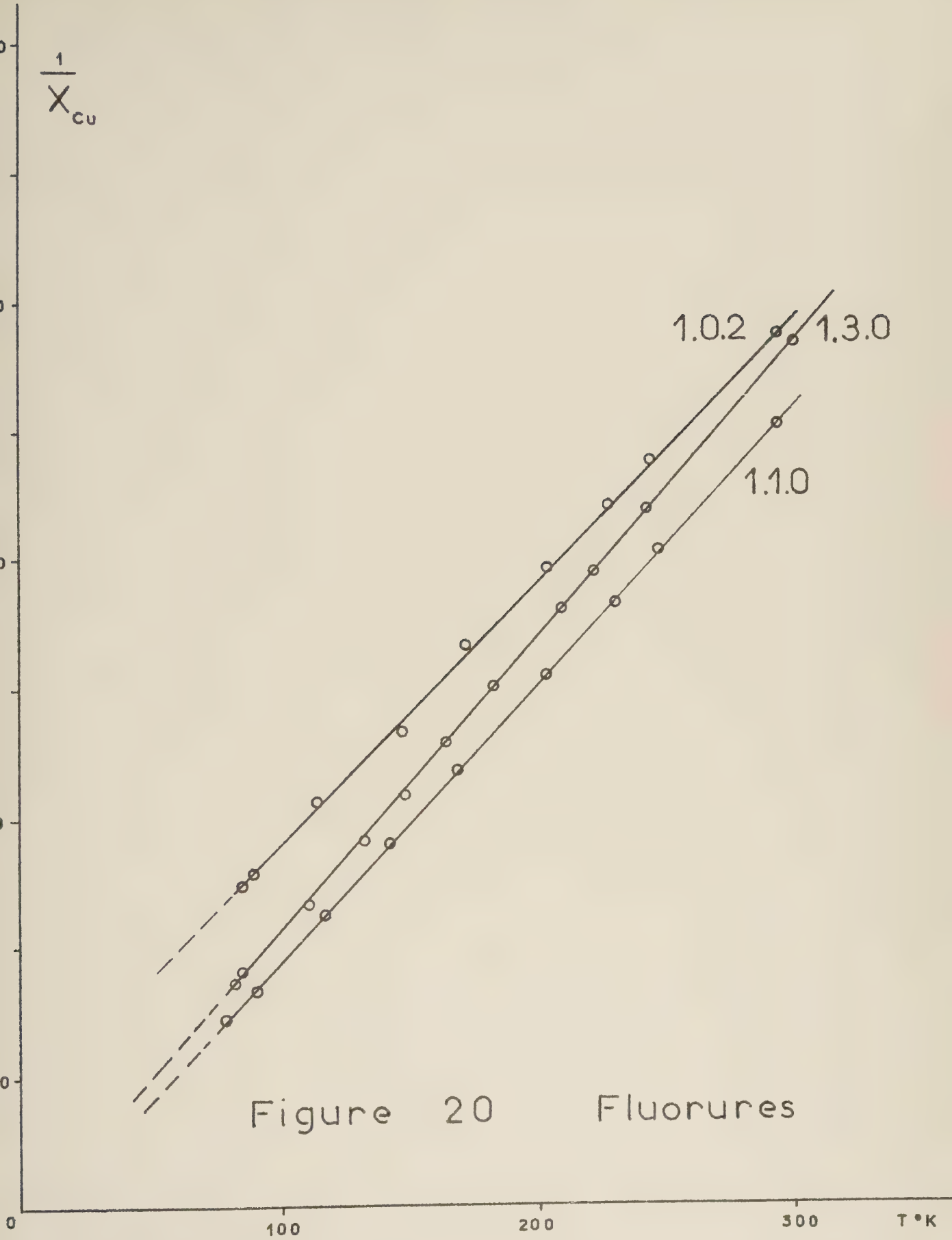


Figure 20 Fluorures

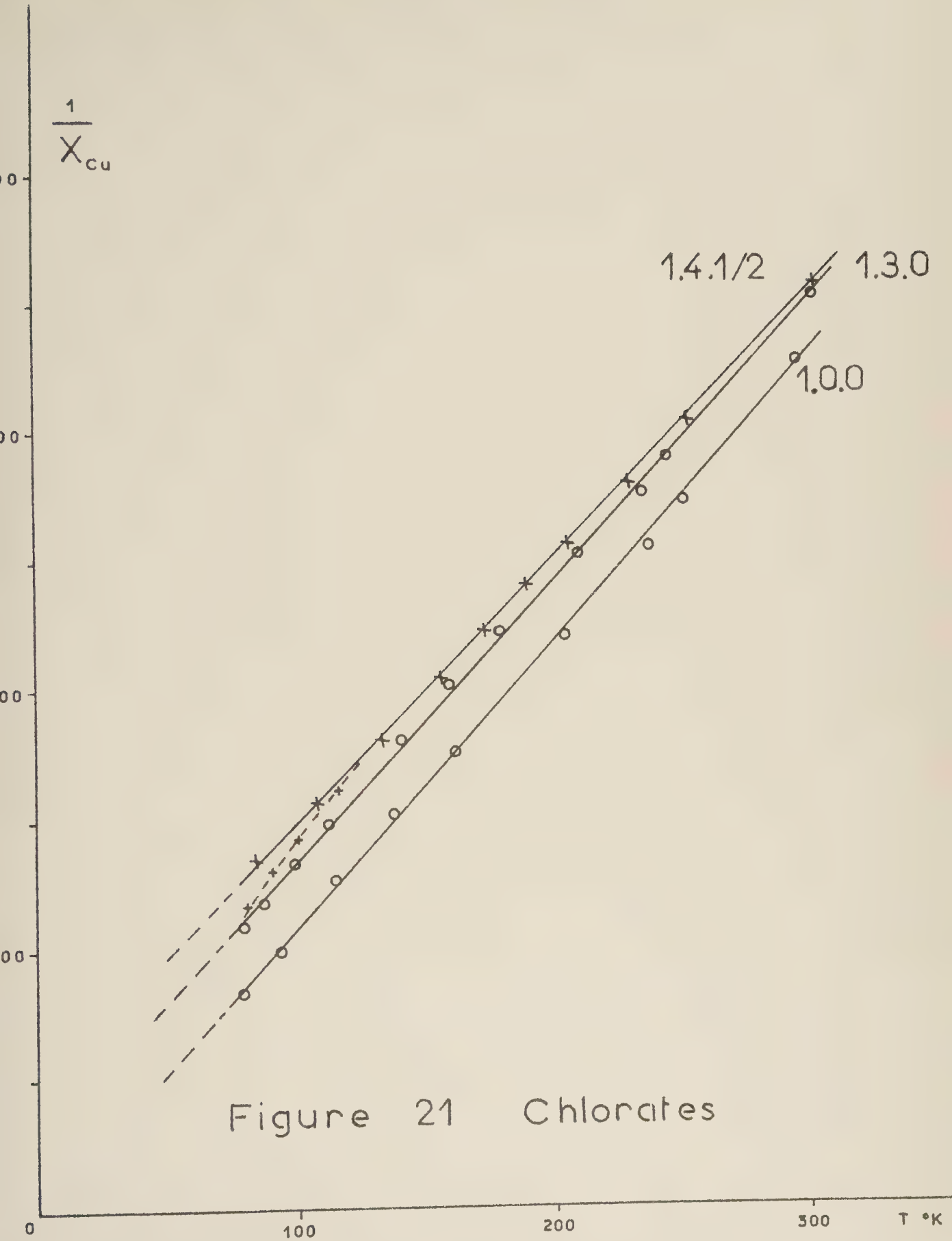


Figure 21 Chlorates

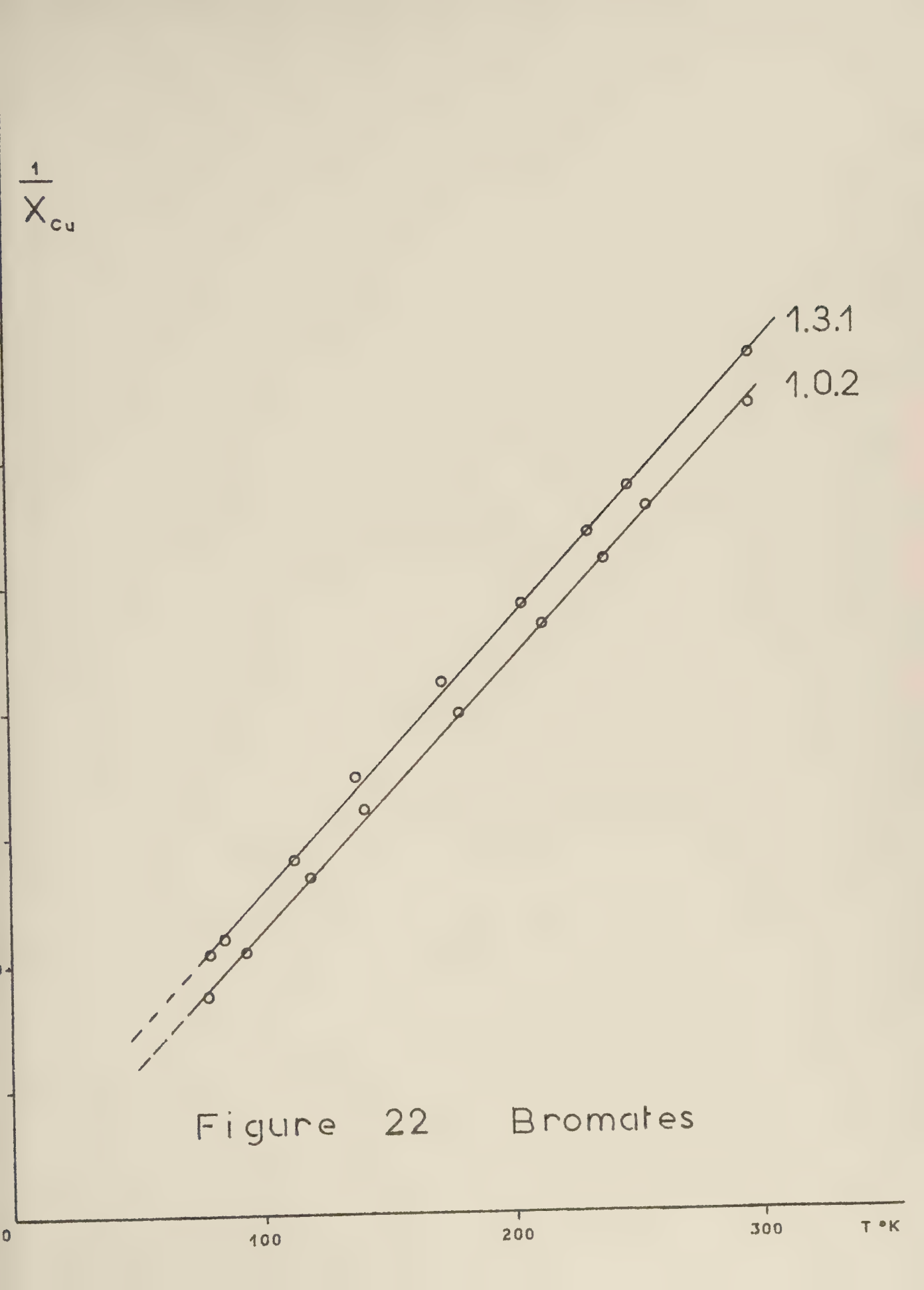


Figure 22 Bromates

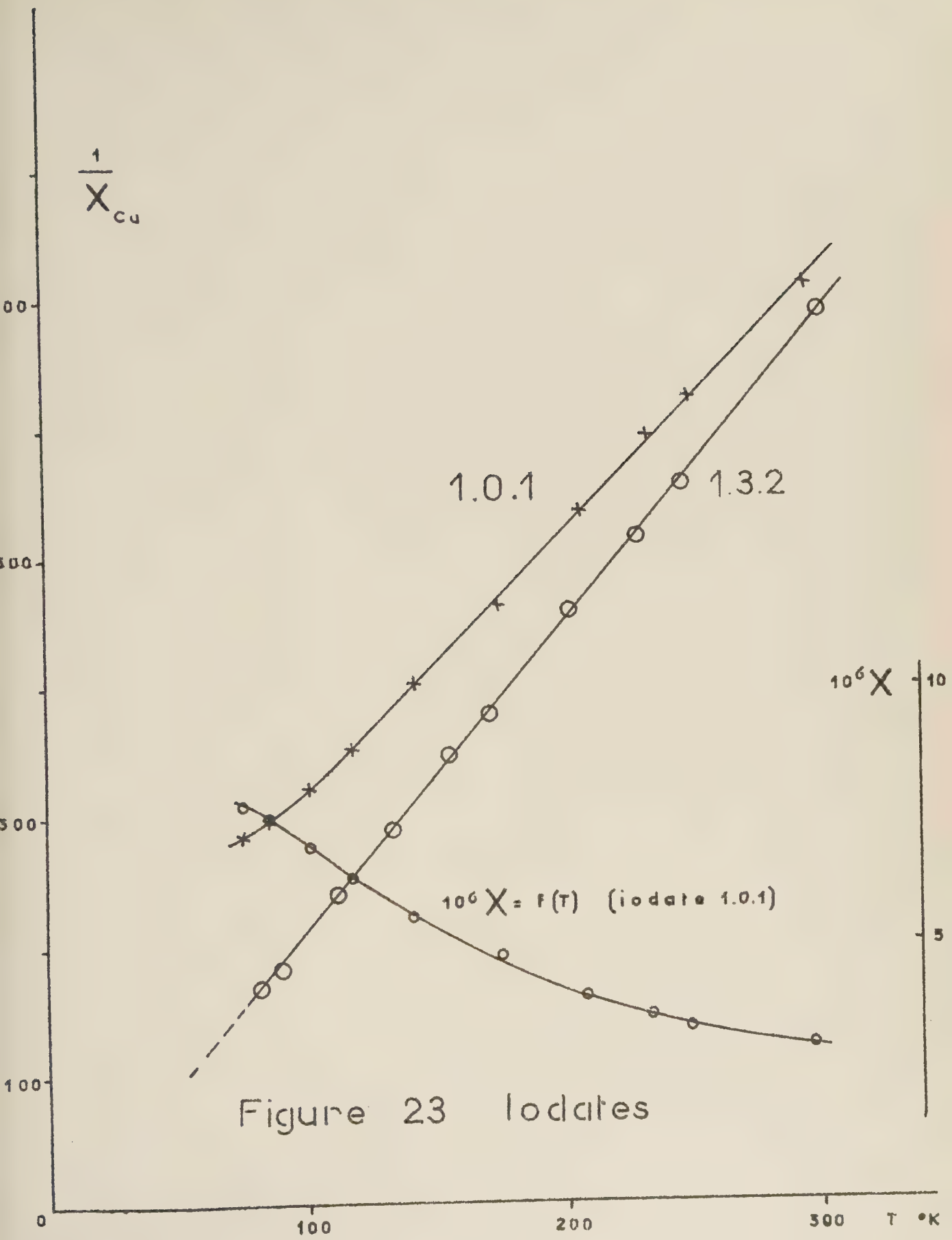


Figure 23 Iodates

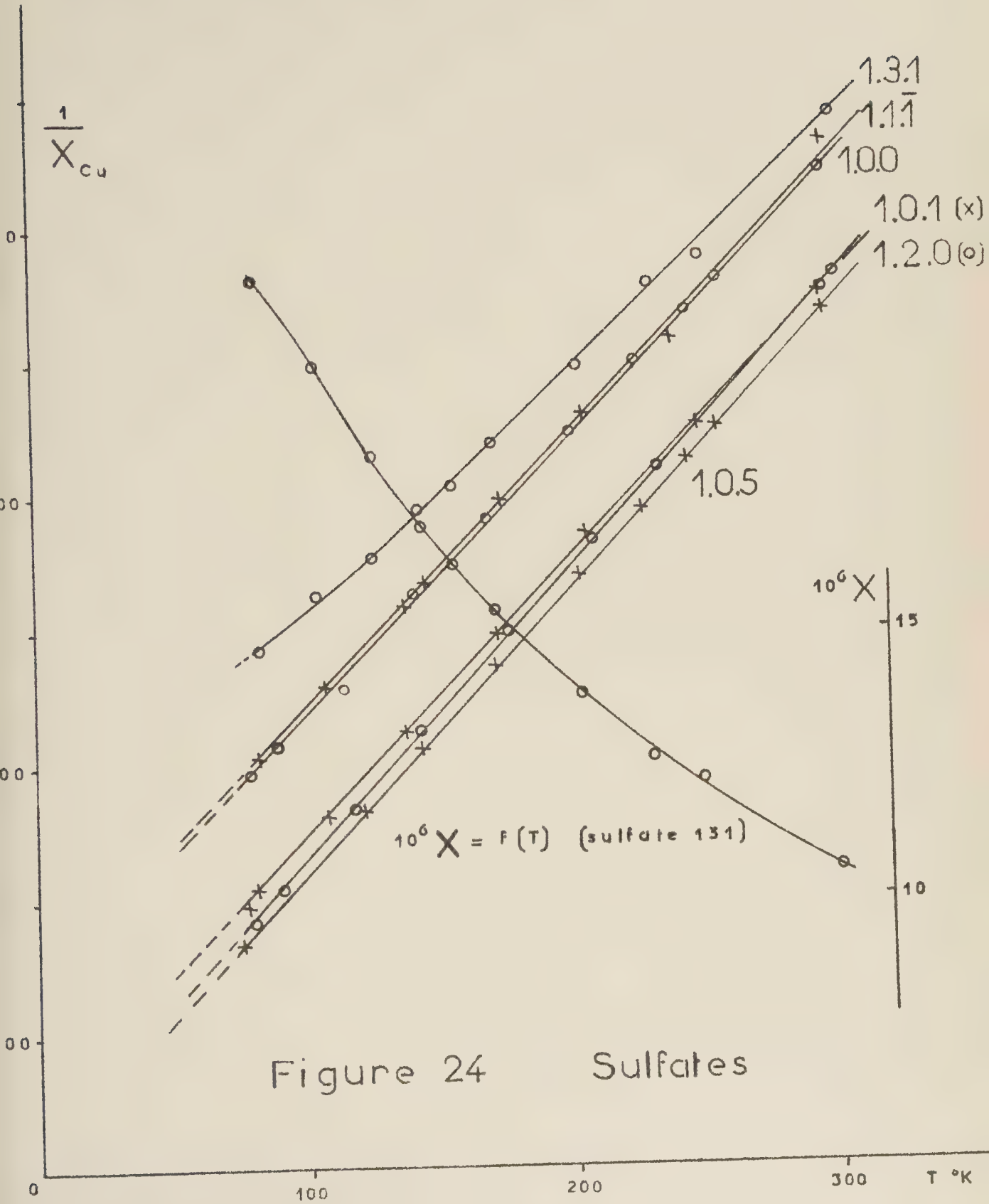


Figure 24 Sulfates

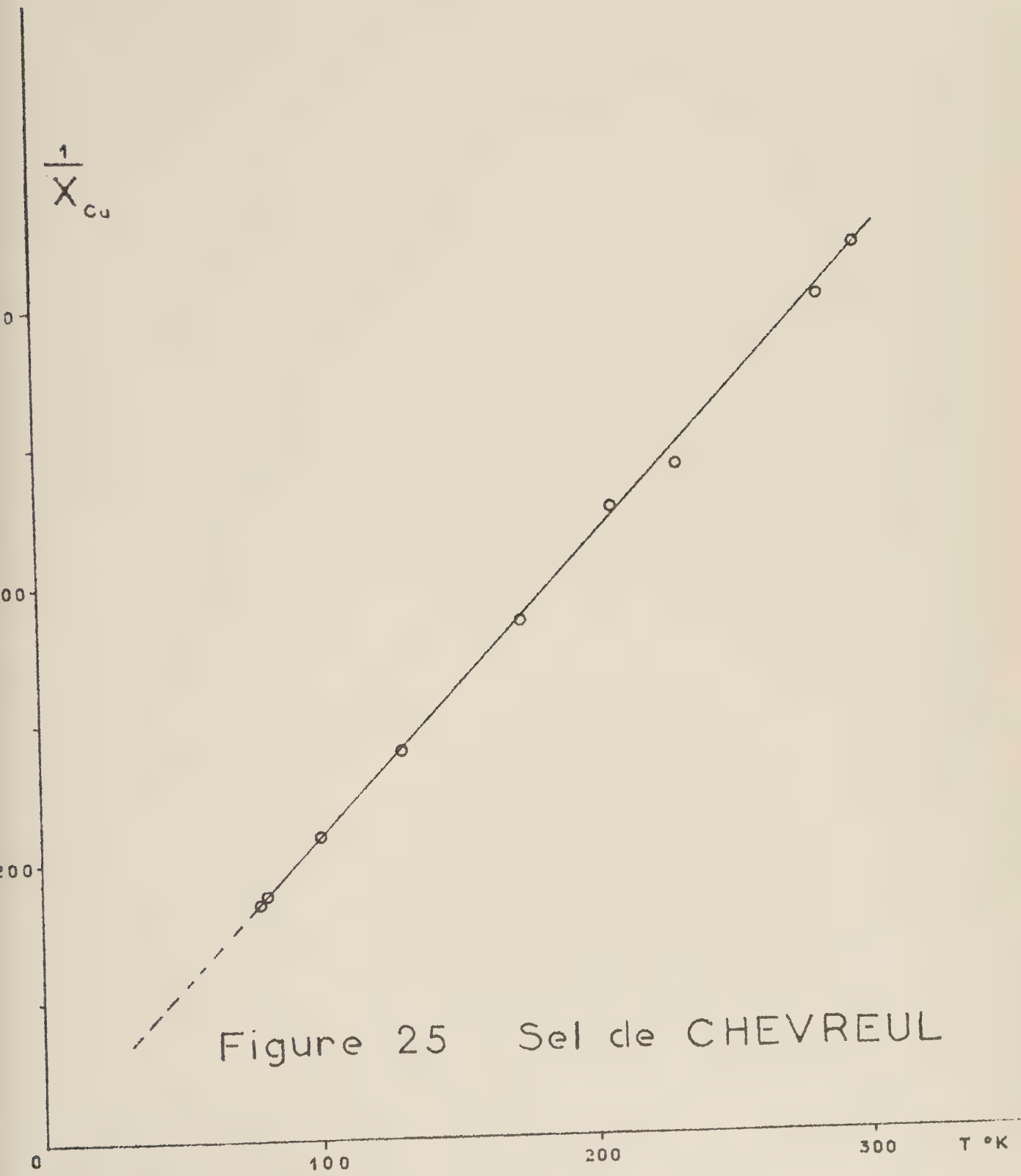


Figure 25 Sel de CHEVREUL

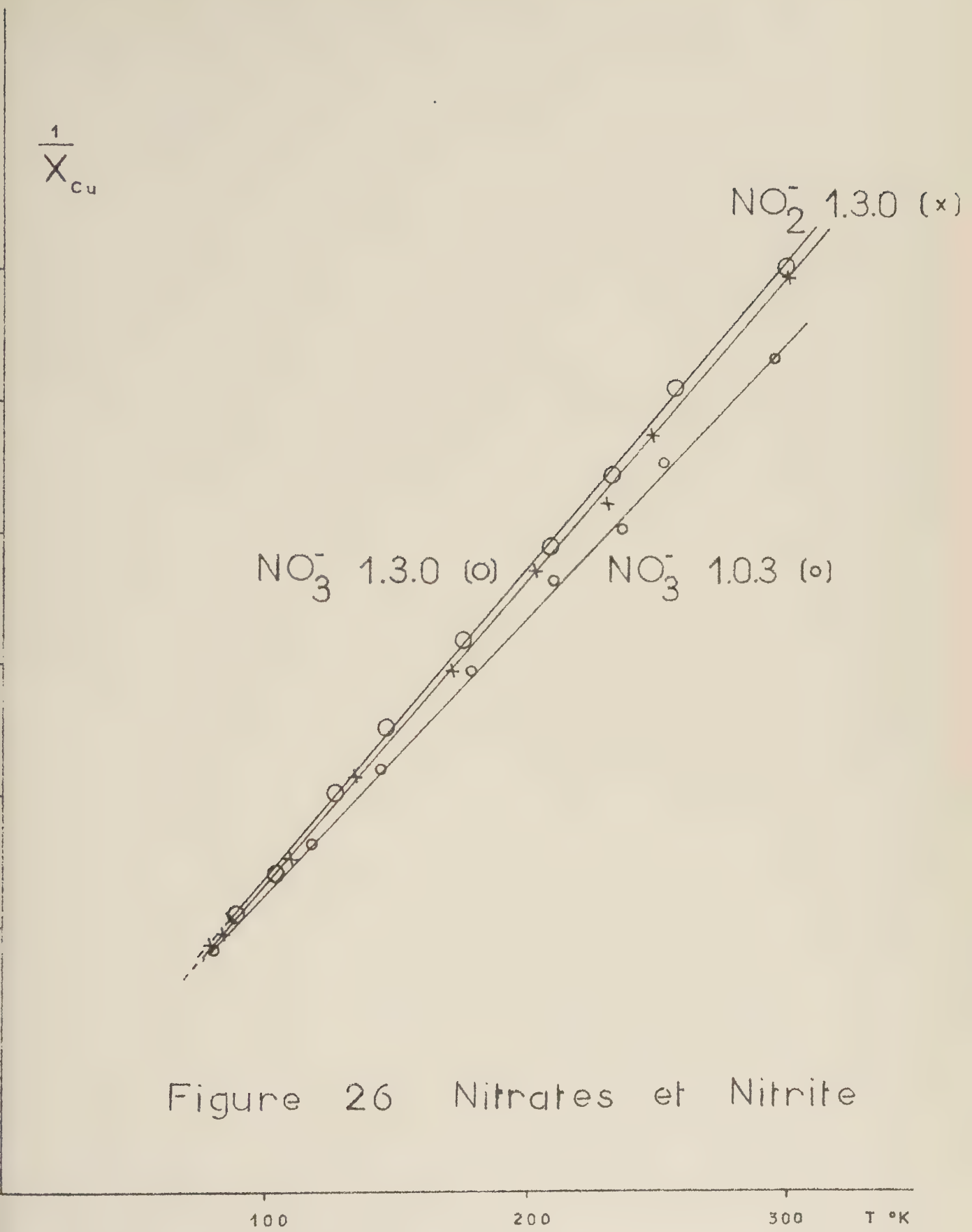


Figure 26 Nitrates et Nitrite

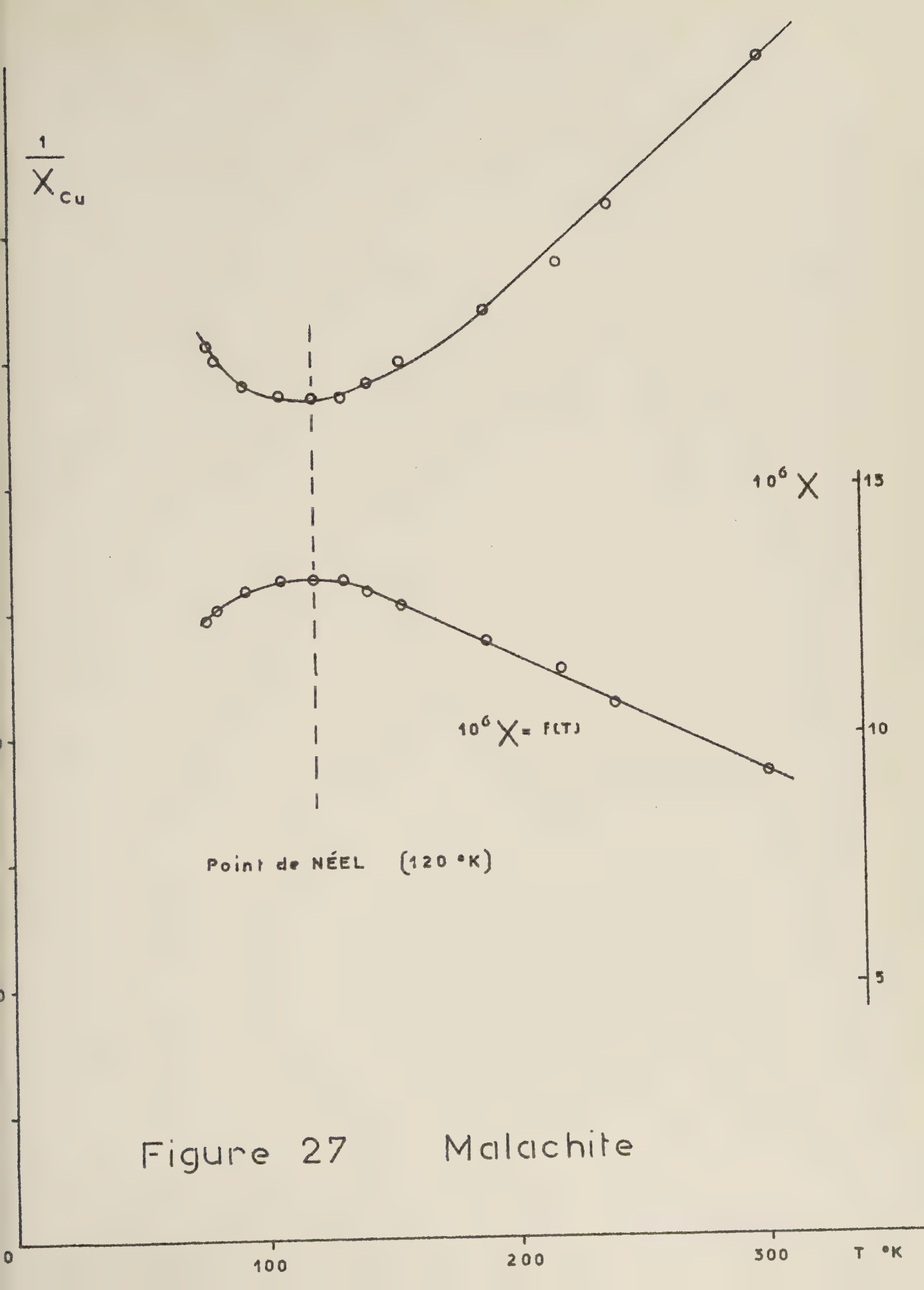


Figure 27 Malachite

Tableau donnant, pour les différents composés étudiés, le moment magnétique calculé par la relation :

$$\mu_B = 2{,}83 \sqrt{C} \text{ magnétons de BOHR.}$$

Composé		Moment	Composé		Moment
$Cu(OH)_2$		1,87	BrO_3^-	1.0.2	1,93
Cl^-	1.0.2	1,95		1.3.1	1,92
	1.0.0	1,96	IO_3^-	1.0.1	1,97
	1.1.0	2,00		1.3.2	1,84
	1.3.0	1,91	$SO_4^=$	1.0.5	1,94
Br^-	1.0.0	1,89		1.0.1	1,96
	1.3.0	1,86		1.0.0	1,96
I^-	1.3.0	1,89		1.1.$\bar{1}$	1.96
F^-	1.0.2	1,98		1.2.0	1,92
	1.1.0	1,93		1.3.1	2,04
	1.3.0	1,88	Sel de Chevreul		1,94
ClO_3^-	1.0.0	1,89	NO_3^-	1.0.3	1,95
	1.3.0	1,92		1.3.0	1,85
	1.4.1/2	1,94	NO_2^-	1.3.0	1,86
			$CO_3^=$	1.1.0	2,10

CONCLUSION de l'ETUDE MAGNETIQUE EXPERIMENTALE

Nous essayerons de déduire de cette étude quelques remarques sur le comportement des sels minéraux de cuivre lorsque la température varie. Nous nous garderons de donner à ces remarques le caractère de généralité et ceci à cause des deux faits suivants : la list forcément limitative des composés étudiés ; le domaine de températur qui ne s'étend que de 80 à 300°K.

On pourra diviser les composés minéraux de cuivre en deux grandes catégories.

1 - Composés qui suivent la loi de Curie ($X_{Cu} \cdot T = C^{te}$)

Entrent dans cette catégorie les sels dont la constante de Curie-Weiss est nulle ou pratiquement nulle.

Sels neutres : Sulfate 1.0.5 , Sel de Chevreul, Chlorat Bromate 1.0.2 et même Nitrate 1.0.3 .

Sels basiques : Nitrate Nitrite 1.3.0 ; Sulfate 1.2.0 .

Les atomes de cuivre ne donnent donc lieu à aucune interactio

2 - Composés qui ne suivent pas la loi de Curie

A/ Composés dont les températures de Curie-Weiss sont négatives.

a) Composés dont les températures de Curie-Weiss varient d'environ - 20 à - 50 :

Sulfate 1.0.1et Chlorure 1.0.2 ; Bromate Bromure Chlorate Iodure 1.3.0. ; Chlorate 1.4.1/2 et hydroxyde. Nous avons enfin le fluorure 1.0.2 ($\theta = -37$ $C = 0,49$) qui par la suite devien antiferromagnétique (84) bien que même à la température de l'azote liquide il soit impossible de le prévoir.

b) Composés dont les températures de Curie-Weiss sont très fortement négatives et qui possèdent des constantes de Curie-Weiss assez fortes. Ces sels ont ou laissent prévoir un point de Néel. On admettra donc de nombreux couplages cuivre-cuivre allant en augmentant quand la température décroit.

Bromure 1.0.0	$\theta = -246$	$C = 0,45$	(79)
Carbonate 1.1.0	$\theta = -219$	$C = 0,55$	
Sulfate 1.3.1	$\theta = -111$	$C = 0,52$	
Chlorure 1.0.0	$\theta = -78$	$C = 0,48$	
Iodate 1.0.1	$\theta = -54$	$C = 0,49$	

Il faut cependant noter que, si nous poursuivions nos expériences à des températures plus élevées, C diminuerait probablement et θ serait moins négatif. L'exemple de la valeur de C pour le Bromure 1.0.0 est significatif. Les remarques précédentes nous semblent cependant valables. En effet toujours dans le cas du Bromure 1.0.0 (composé étudié par PERAKIS (79) jusqu'à 645°K) la température de Curie-Weiss est fortement négative.

- Le Sulfate 1.0.0 ($\theta = -64$; $C = 0,48$), vu sa température de Curie-Weiss, devrait rapidement passer à l'état antiferromagnétique. Il a d'après certains auteurs (81) un point de Néel à 34°K précédé d'une forte augmentation de son coefficient d'aimantation.

- De même, pour le Chlorure 1.1.0 ($\theta = -136$; $C = 0,50$) et le Sulfate 1.1.0 ($\theta = -65$; $C = 0,48$), il semble qu'ils devraient passer à l'état antiferromagnétique.

B/ Composés dont les températures de Curie-Weiss sont positives. C'est le cas des Fluorures 1.1.0 et 1.3.0 ainsi que de l'iodate 1.3.2. Ces sels deviennent probablement ferromagnétiques à très basse température.

Etude du Chlorure 1.3.0 en dessous de la température de l'azote liquide - (Figure 17)

Ce composé présentant un phénomène particulier, il était intéressant d'étudier son comportement magnétique à des températures inférieures à celles de l'azote liquide. Nous avons pu descendre jusqu'à 16,5°K dans l'hydrogène pompé.

La courbe obtenue se raccorde parfaitement avec la nôtre. L'explication la plus probable est fournie par la théorie du champ cristallin de Van Vleck. Il est possible que d'autres composés, parmi ceux que nous avons étudiés, présentent le même phénomène, mais à une température bien inférieure à celle de l'azote liquide.

CONCLUSION

Dans la première partie de ce travail, nous avons donné de nombreuses mises au point de préparations de composés déjà connus. Nous avons reconnu l'existence du bromate neutre de cuivre à deux molécules d'eau, ainsi que la complexité du chlorate neutre. Nous avons défini et étudié les bromates 1.3.z et les chlorates 1.3.z et 1.4.z..

L'étude thermogravimétrique a montré entre autres - la stabilité des chlorures, iodates et sulfates neutres et basiques - la stabilité des nitrates et nitrites 1.3.0 qui, par la suite et sans aucun stade intermédiaire passe rapidement à l'état d'oxyde de cuivre très pur - la thermolyse complexe du Sel de Chevreul.

Dans la seconde partie, nous avons fait une étude magnétique (de 80° à 300°K) de nombreux sels minéraux de cuivre dont la teneur en cuivre bivalent, c'est-à-dire paramagnétique, va des environs de 15 % (iodate 1.0.1 ; sel de Chevreul) aux environs de 65 % (hydroxyde; fluorure 1.3.0).

Nous avons trouvé que la plupart des composés suivaient la loi de Curie-Weiss (ou même quelquefois celle de Curie). Par contre, nous avons mis en évidence un point de Néel pour la malachite à 120°K. De même nous pouvons prévoir le passage à l'état antiferromagnétique, à des températures probablement peu inférieures à celle de l'azote liquide, de l'iodate 1.0.1 et du sulfate 1.3.1 . Enfin, nous avons mis en évidence le comportement curieux du chlorure 1.3.0 .

Il nous semble enfin que le mode d'écriture des sels basiques utilisé au cours de ce travail - à savoir : sel neutre, hydroxyde, eau - est le plus apte à rendre compte de leurs propriétés. En effet, bien que, dans certains cas, l'étude thermogravimétrique inviterait à écrire les sels basiques sous la forme : sel neutre, oxyde, eau (lorsqu'on chauffe certains sels basiques on passe en effet par le stade sel neutre + oxyde de cuivre), l'étude magnétique de la plupart des sels basiques conduirait plutôt à les écrire sous la forme :

sel neutre, hydroxyde, eau. En effet, pour un sel basique donné, la somme du coefficient d'aimantation molaire du sel neutre et du coefficient d'aimantation molaire de l'hydroxyde multiplié par le nombre de molécules d'hydroxyde contenues dans la formule du sel basique, est du même ordre de grandeur que le coefficient d'aimantation molaire du sel basique. Il n'en serait pas de même si l'on remplaçait le coefficient d'aimantation molaire de l'hydroxyde par celui de l'oxyde (le diamagnétisme de l'eau étant négligeable).

La représentation d'un sel basique par la formule : sel neutre, hydroxyde, eau, bien qu'elle soit loin d'être parfaite, nous semble donc préférable à la représentation : sel neutre, oxyde, eau, et évidemment au troisième mode d'écriture encore utilisé, à savoir : anhydride, oxyde, eau, qui lui n'a aucune justification.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H.B. WEISER, W.O. MILLIGAN, E.L. COOK - J. Am. Soc. 64 (1942) 503/8.

(2) J. GAUTHIER — Thèse PARIS (1958)

(3) P. SABATIER — C.r. 125 (1897) 101/4

(4) J. DAVY — Phil. trans. (1812) 169/204 ; cité par Gmelins Handbuch (60) 8 (1958) 253

(5) D.W. HORN — Am. Chem. J. 39 (1908) 184/206

(6) VOGEL — Dingl. J. 136 (1855) 237/40 ; cité par Gmelins Handbuch (60) 8 (1958) 253

(7) H.W. FOOTE, P.T. WALDEN - J. Am. Soc. 33 (1911) 1032/6

(8) G. ROUSSEAU — C.r. 110 (1890) 1261/4

(9) L. LECUIR — Ann. Chim. (11) 15 (1941) 33/96

(10) J. GAUTHIER — Résultats non publiés

(11) G. CHARLOT et D. BEZIER - Méthodes modernes d'Analyse quantitative minérale. MASSON (1949)

(12) H.T.S. BRITTON — J. Chem. Soc. 127 (1925) 2796/807

(13) F. REINDELL — J. pr. Chem. 106 (1869) 371/9

(14) A. COLSON — C.r. 140 (1905) 372/4

(15) T. LABANUKROM — Kollch. Beih. 29 (1929) 80/181

(16) E. ROUYER — Ann. Chim. Phys. (10) 13 (1930) 423/91

(17) C. RAMMELSBERG — Pogg. Ann. 55 (1842) 237/53 ; cité par G.H. (60) 8 (1958) 367

(18) P. SABATIER — Bull. Soc. Chim. (3) 11 (1894) 676/83

(19) BERTHEMOT — Ann. Chim. Phys. (2) 44 (1830) 382/96

(20) J. GAUTHIER — C.r. 248 (1959) 3170/2

(21) DUBSKY, TESARIK, OKAC - Collect. Trav. chim. Tchécosl. 2 (1930) 266/87

(22) L. BALBIANO — Gazz. 14 (1885) 74/84

(23) R. JUZA, H. HAHN — Z. anorg. Ch. 241 (1939) 172/8

(24) C.M. WEELER, H.M. HAENDLER - J. Am. Soc. 76 (1954) 263/4

(25) C. POULENC — Ann. Chim. Phys. (7) 2 (1894) 71/2

(26) A. WACHTER — J. pr. Chem. 30 (1843) 321/34

(27) J. AMIEL — C.r. 198 (1934) 1033/5

(28) Traité de Chimie Minérale (P. PASCAL) MASSON III (1958) 258

(29) J. TRAUBE — Z. anorg. Chem. 8 (1895) 30

(30) W. SPRING et E. PROST - Bull. Soc. Chim. (3) 1 (1889) 340/3

(31) L. BOURGEOIS — Bull. Soc. Chim. (3) 19 (1898) 949/53

(32) E. MULLER — Annalen der Physik (4) 12 (1903) 782

(33) M. DUVEAU — Bull. Soc. Chim. (5) 10 (1943) 374/8

(34) A. MEUSSER — Ber. 35 (1902) 1420

(35) A. BROCHET — Bull. Soc. Chim. (3) 31 (1904) 293

(36) C. RAMMELSBERG — Pogg. Ann. 52 (1841) 79/97 ; cité par G.H. (60) 8 (1958) 387

(37) H. TOPSOE — Ber. Wien. Akad. 66 (1872) 5/46 ; cité par G.H. (60) 8 (1958) 387

(38) B. H. PETERSON et E. L. MEYER - J. Am. Soc. 52 (1930) 4853/7

(39) O. BINDER — Ann. Chim. (11) 5 (1936) 337/409

(40) W.F.A. ERMEN — J. Soc. Chem. Ind. 31 (1912) 312/4 ; cité par G.H. (60) 8 (1958) 587

(41) F. REINDELL — J. pr. Chem. 102 (1867) 204/6

(42) G. FOWLES — J. Chem. Soc. II (1926) 1845/58

(43) ATANESCO — Bull. Soc. Chim. (2) 44 (1885) 14/6

(44) J. AMIEL — C.r. 213 (1941) 240/2

(45) P. MONDAIN-MONVAL, J. BLOY - C.r. 225 (1947) 122/3

(46) A. MAILHE — Ann. Chim. Phys. (7) 27 (1902) 362/97

(47) A. KRUGER — J. pr. Chem. 108 (1924) 278/96

(48) FONZES-DIACON — Bull. Soc. Chim. (4) 15 (1914) 723/7

(49) J.D. SMITH — Mem. Proceeding Chem. Soc. I (1841-1843) 221/30

(50) M. CAUSSE — Bull. Soc. Chim. (1) 45 (1886) 3/5

(51) P. BERTHIER — Ann. Chim. Phys. (3) 7 (1843) 74/87

(52) TEREM et TUGTEPE — Istambul Univ. Fen Fak. Recem., Sec. C (1957) 22 n° 3 271/9 cité par le Bulletin Signalétique du C.N.R.S. (1958) 6 19-48054

(53) A. ETARD — C.r. 93 (1881) 724/7

(54) A. RECOURA — C.r. 148 (1909) 1105/8

(55) C. GERHARDT — C.r. 22 (1846) 961/2 ; Ann. Chim. Phys. (3) 18 (1846) 178/88

(56) J.H. GLADSTONE — Mem. Proceeding Chem. Soc. III (1845-184? 384/6

(57) L. BOURGEOIS — Bull. Soc. Chim. (3) 3 (1890) 500/2

(58) ATANESCO — Bull. Soc. Chim. (3) 11 (1894) 1112/4

(59) F. REINDELL — J. pr. Chem. 100 (1867) 5

(60) J.M. van BEMMELEN — Z. anorg. Chem. 203 (1931) 104/19

(61) G. ROUSSEAU — C.r. 111 (1890) 38/40

(62) W. KLEMM, W. SCHUTH - Z. Anorg. Chem. 203 (1931) 104/19

(63) H.J. de HAAS, C.J. GORTER - Comm. Leiden 215a (1929-1931) 1/11 cité par Gmelins Handbuch (60) 8 (1958) 495

(64) R. LECUIR et R. LECUIR - C.r. 234 (1952) 93/5

(65) GROGER — Z. anorg. Chem. 127 (1900) 24

(66) PICKERING — J. Chem. Soc. 91 (1907) 1982 ; 95 (1909) 1409

(67) C.T. HSU — J. appl. Chem. 6 (1956) 84/8

(68) J. GAUTHIER — Annales de l'Université de LYON (3) XII (1959) 43/57

(69) P. ESCOFFIER et J. GAUTHIER - Annales de l'Université de LYON (3) XII (1959) 57/63

(70) C. COURTY — C.r. 248 (1959) 2179/81

(71) C. COURTY — C.r. 249 (1959) 2740/2

(72) C. COURTY — C.r. 250 (1960) 1211/2

(73) C. COURTY — C.r. 250 (1960) 3293/5

(74) C. COURTY — J. Phys. et Rad. 21 (1960) 233/41

(75) C. COURTY — C.r. 251 (1960) 54/5

(76) P.W. SELWOOD — Magnetochemistry 2nd. Edition Intersciences Publishers (1956)

(77) P.W. SELWOOD, M. ELLIS, C.F. DAVIS - J. Am. Soc. 72 (1950) 3549/57

(78) H. BIZETTE et B. TSAI - C.r. 241 (1955) 182/4

(79) N. PERAKIS — J. Phys. et Rad. 17 (1956) 134/9

(80) F. BIRCH — J. Phys. et Rad. 9 (1928) 137/41

(81) A.S. BOROVIK-ROMANOV et N.M. KREJNES - Zh. eksper. teor. Fiz. n S.S.S.R. 33 6 (1957) 1454/6 cité par le Bulletin Signalétique du C.N.R.S. (1958) 6 19-45709

(82) T. ISHIWARA — Sci. Rep. Tôhoku I 3 (1914) 303/19 ; cité par G.H. (60) 8 (1958) 369

(83) R.S. NYHOLM, A.G. SHARPE - J. Chem. Soc. 3 (1952) 3579/85

(84) R.M. BOZORTH, J.W. NIELSEN - Phys. Rev. 110 (1958) 879/80

(85) M. JACOBSOHN — Thèse ZURICH (1916)

(86) W.J. de HAAS, C.J. GORTER - Pr. Acad. Amster. 33 (1930) 1101/5 cité par Gmelins Handbuch (60) 8 (1958) 517

(87) GOTTON Thèse LYON (1955)

(88) C. COURTY C.r. 232 (1951) 2012/4

(89) C. COURTY C.r. 233 (1951) 137/8

(90) B. Van der MEULEN Ber. 12 (1879) 758/9

(91) H. BASSET, R.G. DURRANT - J. Chem. Soc. 121 (1922) 2638

- TABLE DES MATIERES -

Pages

- Introduction 1

- PREMIERE PARTIE : PREPARATION et THERMOGRAVIMETRIE

Chapitre I Généralités 3
Chapitre II Hydroxyde 5
Chapitre III Halogénures 8
Chapitre IV Halogénates 16
Chapitre V Composés soufrés 27
Chapitre VI Nitrates et Nitrite 35
Chapitre VII Malachite 39

- DEUXIEME PARTIE : ETUDE THERMOMAGNETIQUE

Chapitre I Généralités 41
Chapitre II Appareillage 47
Chapitre III Etude de l'Electro-aimant 52
Chapitre IV Etude Thermomagnétique de quelques sels minéraux de cuivre 57

- CONCLUSION 70

-=-=-=-

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

POLARIMETRES PHOTO-ELECTRIQUES POUR LA LUMIERE VISIBLE

Vu :

Les membres du Jury,

MM. COURTY
GAUME
GAUTHIER

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. PRETTRE

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 10 OCTOBRE 1960

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS